

Série A, n° 2504.

N° D'ORDRE : 3376.

THÈSES

PRÉSENTÉES

À LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

ROLAND EPSZTEIN

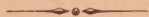
1^{re} THÈSE. — **Structure et absorption de combinaisons azotées
dérivées du phénanthrène.**

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 29 octobre 1949 devant la Commission d'examen

M^{me} RAMART-LUCAS.. *Présidente*

MM. GAULT..... }
J.-P. MATHIEU.. } *Examineurs*



PARIS
IMPRIMERIE NATIONALE

1952

FACULTÉ DES SCIENCES

Nom du candidat : EPSZTEIN.

Prénom : Roland.

Date de la soutenance : 29 octobre 1949.

Numéro d'ordre : Série A. 2504. — N° 3376.

(Ces deux mentions seront complétées par le service du Secrétariat de la Faculté.)

EPSZTEIN (Roland). —

Structure et absorption de combinaisons azotées dérivées du phénanthrène. — Paris, Imprimerie Nationale, 1952, in-8°, 56 p., 20 fig.

Th. Sc. Phys. Paris, 1949. Sér. A. 2504. N° 3376.

EPSZTEIN (Roland). —

Structure et absorption de combinaisons azotées dérivées du phénanthrène. — Paris, Imprimerie Nationale, 1952, in-8°, 56 p., 20 fig.

Th. Sc. Phys. Paris, 1949. Sér. A. 2504. N° 3376.

EPSZTEIN (Roland). —

Structure et absorption de combinaisons azotées dérivées du phénanthrène. — Paris, Imprimerie Nationale, 1952, in-8°, 56 p., 20 fig.

Th. Sc. Phys. Paris, 1949. Sér. A. 2504. N° 3376.

EPSZTEIN (Roland). —

Structure et absorption de combinaisons azotées dérivées du phénanthrène. — Paris, Imprimerie Nationale, 1952, in-8°, 56 p., 20 fig.

Th. Sc. Phys. Paris, 1949. Sér. A. 2504. N° 3376.

THÈSES

PRÉSENTÉES

À LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

ROLAND EPSZTEIN

1^{re} THÈSE. — Structure et absorption de combinaisons azotées
dérivées du phénanthrène.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 29 octobre 1949 devant la Commission d'examen

M ^{me} RAMART-LUCAS..	<i>Présidente</i>
MM. GAULT.....	} <i>Examineurs</i>
J.-P. MATHIEU..	

PARIS
IMPRIMERIE NATIONALE

1952

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen M. A. CHATELET

PROFESSEURS

G. JULIA.....	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	MONNIER.....	Physiologie générale.
A. DENJOY.....	T Théorie des Fonctions.	PIVETEAU.....	T Géologie.
L. LUTAUD.....	T Géographie physique et Géologie dynamique.	ROCARD.....	T Physique.
E. DARMOIS.....	T Enseignement de Physique.	H. CARTAN.....	T Mathématiques générales.
Robert LÉVY.....	T Physiologie comparée.	SCHAEFFER.....	T Physiologie des fonctions.
Henri VILLAT....	T Mécanique des fluides et applications.	LAFFITTE.....	T Chimie (P. C. B.).
Ch. JACOB.....	T Géologie.	FAYARD.....	Calcul des probabilités et Physique-Mathématique.
P. PASCAL.....	T Chimie générale.	COULOMB.....	T Physique du globe.
M ^{me} RAMART-LUCAS	T Chimie organique.	M ^{lle} COUSIN.....	T Biologie animale (P. C. B.).
FOCH.....	T Mécanique physique et expérimentale.	CHRÉTIEN.....	Chimie (P. C. B.).
PAUTHENIER.....	T Électrotechnique générale.	P. DRACH.....	Zoologie.
DE BROGLIE.....	T Théories physiques.	KASTLER.....	Physique.
JOB.....	T Chimie générale.	CHATELET.....	T Arithmétique et théorie des nombres.
PRENANT.....	T Anatomie et Histologie comparées.	EPHRUSSI.....	T Génétique.
COMBES.....	T Physiologie végétale.	WURMSER.....	T Biologie physico-chimique.
GARNIER.....	T Géométrie supérieure.	BAUER.....	T Chimie-Physique.
PÉRÈS.....	T Mécanique rationnelle.	RIVIÈRE.....	Géologie (P. C. B.).
HACKSPILL.....	T Chimie minérale.	GAUTHERET.....	Biologie végétale (P. C. B.).
LAUGIER.....	T Physiologie générale.	LUCAS.....	Physique.
TOUSSAINT.....	T Technique Aéronautique.	A. THOMAS.....	Évolution des êtres organisés.
M. CURIE.....	T Physique (P. C. B.).	ARNULF.....	Optique appliquée.
G. RIBAUD.....	T Hautes températures.	MAX MORAND.....	Physique.
CHAZY.....	T Mécanique analytique et Mécanique céleste.	SOLEILLET.....	Physique.
CROZE.....	T Physique théorique et physique céleste.	FORTIER.....	T Mécanique expérimentale des fluides.
DUPONT.....	T Théories chimiques.	DANJON.....	T Astronomie.
VALIRON.....	T Calcul différentiel et Calcul intégral.	FROMAGEOT.....	Chimie biologique.
BARRABÉ.....	T Géologie structurale et géologie appliquée.	LAPORTE.....	Physique générale et Radioactivité.
VAVON.....	T Analyse et mesures chimiques.	JANET.....	Mathématiques générales.
G. DARMOIS.....	T Calcul probabilité et Physique-Mathématique.	PETIT.....	T Biologie maritime.
Jacques BURCART	T Géographie physique et Géologie dynamique.	QUENEY.....	T Météorologie et dynamique atmosphérique.
AUBEL.....	T Chimie biologique.	GALLIEN.....	Biologie animale (P. C. B.).
M ^{me} JOLIOT-CURIE.	T Physique générale et Radioactivité.	EICHHORN.....	Biologie végétale (P. C. B.).
PLANTEFOL.....	T Botanique.	DE CUGNAC.....	Biologie végétale (P. C. B.).
CABANNES.....	T Recherches physiques.	LAVAL.....	Physique (P. C. B.).
GRASSÉ.....	T Évolution des êtres organisés.	M ^{lle} CAUCHOIS...	Chimie-Physique.
PRÉVOST.....	T Chimie organique.	THELLIER.....	Physique du globe.
BOULIGAND.....	T Application de l'analyse à la Géométrie.	AUDUBERT.....	Électrochimie.
CHAUDRON.....	T Chimie appliquée.	L'HÉRITIER.....	Génétique.
WYART.....	T Minéralogie.	GRIVET.....	T Radioélectricité.
TEISSIER.....	T Zoologie.	PONCIN.....	Mécanique des fluides.
MANGENOT.....	T Biologie végétale.	THIRY.....	T Mécanique appliquée.
P. AUGER.....	T Physique quantique et relative.	DUBREIL.....	Mathématiques générales.
		QUELET.....	Chimie (P. C. B.).
		CAGNIARD.....	Géophysique appliquée.
		CHAMPETIER.....	Chimie appliquée.
		CUVILLIER.....	Géologie structurale et Géologie appliquée.
		JUNG.....	Pétrographie.
		TRILLAT.....	Physique (P. C. B.).
		WIEMANN.....	Chimie (P. C. B.).

Secrétaire..... Ch. MONIER.



A mes parents,

A mon cher Maître,

Madame RAMART-LUCAS,

Avec l'expression de ma respectueuse reconnaissance



Digitized by the Internet Archive
in 2026

AVANT-PROPOS

Je voudrais, ici, témoigner à Madame RAMART-LUCAS ma profonde reconnaissance pour les encouragements et les précieux conseils qu'elle n'a cessé de me prodiguer avec son extrême bienveillance.

Je me permets également de remercier vivement Messieurs les Professeurs GAULT et MATHIEU d'avoir bien voulu faire partie de mon jury de thèse.

Toute ma gratitude va à Messieurs J. HOCH, Chef de Travaux à la Faculté des Sciences et M. MARTYNOFF, Chargé de Recherches au C. N. R. S., dont les conseils éclairés ont grandement facilité l'accomplissement du présent travail.

Je suis particulièrement reconnaissant à Madame M. GRUMEZ pour l'aide précieuse qu'elle m'a apportée dans les mesures d'absorption.

J'adresse mes plus vifs remerciements à la Direction du C. N. R. S., grâce à laquelle il m'a été possible de mener à bien ma tâche.

Je remercie enfin très sincèrement tous mes amis et collègues du Laboratoire pour leur attitude amicale, qui a largement contribué à faciliter mon travail.

STRUCTURE ET ABSORPTION

DE

COMBINAISONS AZOTÉES DÉRIVÉES DU PHÉNANTHRÈNE

Par Roland [EPSZTEIN

PREMIÈRE PARTIE

INTRODUCTION

L'étude du spectre d'absorption des composés organiques a pris au cours des dernières années une extension considérable. Plusieurs auteurs et, en particulier, M^{me} RAMART-LUCAS ont montré l'intérêt qu'une telle étude pourrait présenter dans la détermination de la structure des corps.

Dans la série du Phénanthrène, les recherches de ce genre ont été, jusqu'à présent, relativement peu poussées et, en ce qui concerne les dérivés azotés de cet hydrocarbure, aucun travail ne semble avoir été fait.

J'ai entrepris une étude dans ce domaine, afin d'étendre à cette série de composés les recherches effectuées dans la série benzénique.

L'intérêt d'un tel travail consistait dans l'étude, d'une part des phénomènes de tautomérisation qui se manifestent pour certaines fonctions azotées : quinone-oxime-nitrosophénol, d'autre part des variations d'absorption qui se produisent lorsque par cyclisation un chromophore azoté lié directement au noyau phénanthrénique se trouve engagé dans un cycle composé d'un petit nombre d'atomes.

On sait que le phénanthrène, du fait de son noyau « méso », jouit de propriétés particulières qui le distinguent des autres carbures aromatiques. On pouvait donc se demander dans quelle mesure il est possible d'étendre aux dérivés de cet hydrocarbure les résultats observés dans la série benzénique.

Ce travail comprend quatre chapitres :

Dans le premier, j'expose l'étude de l'absorption des dérivés de la phénanthrène-quinone.

Monoxime et ses dérivés méthylé, benzoylé et acétylé.

Monosemicarbazone.

Dioxime et éthers méthylique et acétique.

Dans le second chapitre est étudiée l'absorption des amino-2, -3, et -9 phénanthrènes, de leurs dérivés acétylé et benzoylé, de la base de SCHIFF dérivée du benzaldéhyde, ainsi que des dérivés diacétylés du diamino-9-10 phénanthrène et de

l'amino-9 phénanthrol-10. Le troisième chapitre a trait à l'étude de l'absorption d'un certain nombre de dérivés hétérocycliques du phénanthrène.

Phénanthrotriazole et dérivé méthylé.

Phénanthrofurazane.

Phénanthroxazole et dérivé phénylé.

Phénanthroimidazole et dérivés substitués.

Phénanthropyrazine et dérivés substitués.

Le quatrième chapitre est consacré à la préparation et à la purification des composés étudiés.

Jusqu'ici, aucun de ces corps n'avait été soumis à l'analyse spectrale. Dans la série benzénique, par contre, un certain nombre de travaux ont été effectués, en particulier dans le cas de la benzoquinone-monoxime et du benzotriazole dont la structure était discutée et où les mesures d'absorption pouvaient apporter des renseignements précieux. Dans la série naphthalénique également, une thèse a été récemment soutenue par M. BALTAZZI, sur un sujet analogue à celui traité dans le présent mémoire. Je résumerai ces travaux dans la suite de mon exposé.

MESURES D'ABSORPTION

Les mesures d'absorption ont été effectuées au moyen d'un spectrographe de ZEISS. Le solvant et la solution à étudier sont placés dans deux cuves de même longueur à fenêtre de quartz. Ces deux cuves sont adaptées sur un prisme de HUFFNER qui, lui-même, se trouve fixé sur le spectrographe. Un secteur tournant permet de régler l'intensité de la lumière qui pénètre dans la cuve contenant le solvant.

La source de rayonnement ultra-violet est constituée par une lampe à hydrogène, système CHALLENGE.

Soit :

I_0 l'intensité du rayonnement monochromatique de longueur d'onde λ tombant sur la solution;

I l'intensité du rayonnement à la sortie de cette solution;

ε le coefficient d'extinction moléculaire;

c la concentration moléculaire de la solution, exprimée en molécules-grammes par litre;

d l'épaisseur du liquide, traversée par le rayonnement. On a par définition :

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon cd}$$

d'où

$$\varepsilon = \frac{1}{cd} \log \frac{I_0}{I}.$$

Si α désigne l'angle d'ouverture du secteur tournant :

$$\frac{I_0}{I} = \frac{2}{\alpha} \pi \quad \text{d'où} \quad \varepsilon = \frac{1}{cd} \cdot \log \frac{2\pi}{\alpha}.$$

Nous avons représenté les résultats de nos mesures par les courbes tracées en portant en ordonnées le logarithme du coefficient d'absorption et en abscisses les fréquences, avec indication des longueurs d'onde correspondantes.

Toutes ces mesures ont été effectuées sur des solutions alcooliques. N/1 000 et N/10 000.

CHAPITRE I

I. — PHÉNANTHRÈNEQUINONE-OXIMES

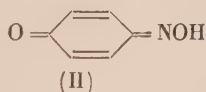
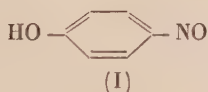
On sait depuis longtemps que, dans un grand nombre de combinaisons, un noyau aromatique peut prendre les structures benzoïde et quinoïde. L'étude de l'équilibre tautomérique :



a fait l'objet de nombreuses recherches dans la série benzénique. Je décrirai brièvement les principaux travaux effectués jusqu'ici, soit par des méthodes chimiques, soit par des procédés physiques.

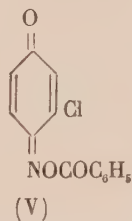
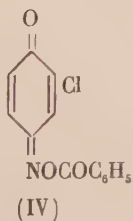
MÉTHODES CHIMIQUES

On sait que, si l'on traite le phénol par l'acide nitreux, on obtient la même substance qu'en faisant agir l'hydroxylamine sur la benzoquinone. Suivant le mode de synthèse utilisé on doit obtenir, soit un dérivé phénolique (I), soit un composé quinonique (II). La question se posait donc, de savoir quelle était la structure de ce composé.



KEHRMANN (1) prépara, par action de l'hydroxylamine sur la chlorobenzoquinone, un corps fondant à 142° auquel il attribua la structure quinonique (III). Il prépara également un certain nombre d'autres dérivés halogénés qu'il considéra comme ayant la même structure.

BRIDGE (2), ayant traité l'oxime de KEHRMANN, en solution alcoolique sodée, par le chlorure de benzoyle, obtint deux dérivés fondant respectivement à 162° et 197° auxquels il attribua les formules (IV) et (V). Par action de la méthylhydroxylamine sur la chlorobenzoquinone :



il obtint également deux dérivés qui, d'après lui, étaient aussi des isomères de position. Il en déduisit que l'oxime de KEHRMANN était, en réalité, un mélange des deux oximes correspondantes. KEHRMANN (3) reprit alors ses expériences et

démontra que les deux benzoates dérivent bien de la même oxime (III). Il pensa que ces deux dérivés sont des isomères syn- et anti-. D'autre part, il obtint deux isomères des para-chloro- et para-bromo-toluquinones qu'il considéra également comme étant des stéréoisomères (4).

VIDAL (5), le premier, envisagea la possibilité d'une tautomérisation. Par nitrosation, le phénol donne l'oxime qui, en milieu alcalin, se transforme dans la forme phénolique.

SLUITER (6) admet que c'est l'inverse qui a lieu. Les sels de l'acide qui est, à l'état libre, le nitrosophénol, auraient la forme quinoïde. Il basa ses déductions uniquement sur la couleur de ces composés.

Plus tard, HODGSON et ses élèves entreprirent une suite importante de recherches sur ce sujet. Ayant constaté avec MOORE (7) que le corps obtenu par nitrosation du chlorophénol fond bas, ne donne pas de sels métalliques et que ses solutions éthérée et alcoolique sont jaune-verdâtre, couleur caractéristique des nitrosodérivés, HODGSON lui attribua la structure benzénique et admit qu'en milieu acide ou alcalin il se transforme en quinone-monoxime. D'après cet auteur, ce mode de transformation serait général. Dans le cas du dérivé chloré, le radical halogéné exercerait une influence stabilisatrice qui permettrait d'isoler les deux formes tautomériques à l'état pur.

HODGSON étudia ensuite les dérivés 2- et 3-bromés et iodés du nitrosophénol (8). Il constata que les dérivés substitués en 3- sont beaucoup moins stables que dans le cas de la chloro-benzo-quinone. Le dérivé bromé se trouverait sous la forme quinonique dans tous les solvants à l'exception de l'éther. Quant au dérivé iodé, il n'existerait que sous la forme quinonique. Dans le cas des dérivés 2- halogénés l'auteur déclare qu'il n'a pu les obtenir que sous la forme benzénique, en raison de « l'empêchement stérique » exercé par l'halogène sur la fonction phénol.

Plus tard, ce savant étudia la nitrosation de dérivés halogénés des crésols (9). Admettant que les nitrosophénols fondent plus bas que les quinones-oximes, il se basa sur cette propriété pour déterminer la structure des dérivés étudiés. D'autre part, il établit que les stéréoisomères de KEHRMANN étaient, en réalité, des échantillons impurs d'un même composé (10). Au cours de recherches ultérieures, il confirma les conclusions qu'il avait émises sur la constitution du dérivé de nitrosation de l'ortho-chlorophénol (11).

MÉTHODES PHYSIQUES

Se rendant compte de l'insuffisance des méthodes chimiques pour préciser la structure des produits de nitrosations des phénols, certains auteurs eurent recours à l'analyse spectrale. Citons, parmi les travaux effectués, les plus importants.

HARTLEY (12) compara les spectres du nitrosophénol et de la para-nitrosodiméthylaniline. D'après lui la différence entre les deux courbes ne pouvait s'expliquer par le remplacement de $-OH$ par $-N\begin{smallmatrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{smallmatrix}$ et on devait admettre la présence d'une certaine quantité d'oxime en solution.

BALY, EDWARDS et STEWART (13) ont pensé au contraire, qu'en solution, la forme nitrosophénol existe seule en milieu neutre. En solution alcaline apparaîtrait la forme quinoïde.

ANDERSON et GEIGER (14), comparant le spectre du produit de nitrosation du phénol avec ceux du nitrosoanisole et de la benzoquinone-oxime méthylée, calculèrent le pourcentage des deux formes tautomériques en solution. Ils admirent, sans toutefois vérifier l'exactitude de leur hypothèse, que les composés libres avaient sensiblement le même spectre que leurs dérivés alcoylés. D'après les calculs, la forme quinone-oxime prédominerait.

ANDERSON et YANKE (15) étudièrent les spectres des composés de nitrosation du chloro-3-phénol (on obtient ainsi deux isomères) et leur attribuèrent respectivement les deux structures tautomériques quinone-oxime (F. 184°) et nitrosophénol (F. 138°). Cependant, le spectre du dernier composé présente une anomalie que les auteurs furent incapables d'expliquer : l'apparition d'une bande dont le maximum est situé vers $730 \nu \cdot 10^{-12}$.

HODGSON (16), délaissant les méthodes chimiques, entreprit à son tour l'étude spectrale des halogéno-nitrosophénols. Mais, lui non plus, n'aboutit à aucun résultat positif.

Plus récemment, M^{me} RAMART-LUCAS entreprit des recherches systématiques dans ce domaine. S'appuyant sur le fait déjà établi que l'alcoylation d'un phénol n'est généralement accompagnée que d'un faible changement d'absorption, si aucun changement de structure ne se produit, et cela quelle que soit la complexité de la molécule, et que de même la transformation d'une oxime en son dérivé O-alcoylé n'est accompagnée que d'un faible effet bathochrome, l'allure des bandes restant la même, l'auteur, avec l'aide de M. MARTYNOFF a étudié dans un important mémoire (17), la constitution des produits de nitrosation du phénol, de ses dérivés alcoylés et halogénés. Les résultats obtenus sont particulièrement intéressants puisqu'ils ont permis de mettre en évidence l'existence, à côté des deux formes tautomériques, nitrosophénol et quinone-oxime, d'une troisième forme dite β , que les formules organiciennes ne pouvaient laisser prévoir. Les auteurs ont montré que ce corps n'est ni un stéréoisomère, ni une combinaison double d'aucune des deux autres formes et n'est pas dû à l'ionisation. Une telle isomérisie, caractérisée par des différences notables d'absorption, ne peut être expliquée que par une modification de l'édifice électronique de l'un des atomes du chromophore principal de la molécule.

Dans un second mémoire (18), M^{me} RAMART-LUCAS et M. MARTYNOFF ont étudié la structure des dérivés acylés des nitrosophénols. S'appuyant sur le fait que l'acétylation d'un phénol supprime le couplage qui s'exerce entre la fonction OH et le reste de la molécule, tandis que la transformation d'une oxime en son dérivé acétylé ne modifie que très légèrement sa courbe d'absorption, ces auteurs ont établi que l'acétylation d'un très grand nombre de nitrosophénols, sous l'une quelconque de leurs formes tautomériques donnait, dans le cas des dérivés alcoylés sur le noyau, surtout lieu à la formation de l'ester phénolique, à côté de faibles quantités de forme quinoïde. Les auteurs ont observé ici un fait nouveau : la migration du groupe acyle des benzoquinones-acyloximes sur l'oxygène du carbonyle, par simple recristallisation, cette migration étant accompagnée de la transformation du noyau quinoïde en noyau benzoïde.

Enfin, M. BALTAZZI (19), qui a étudié, dans le même ordre d'idées, l'absorption d'un certain nombre de nitrosonaphtols (ou naphthoquinone-monoximes) ainsi que celle de leurs dérivés alcoylés et acylés, a établi que, en solution alcoolique, les composés libres possèdent la structure quinoïde, à l'exception de l'oxime-2, de

la naphthoquinone-1-2 (ou β -nitroso α -naphthol). Dans ce cas, les deux formes tautomériques sont présentes dans la solution en quantités appréciables.

Par acylation tous ces composés donnent un dérivé quinonique.

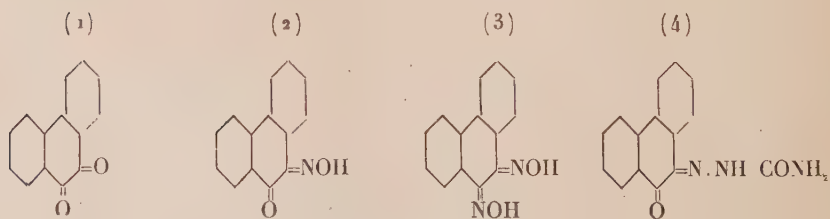
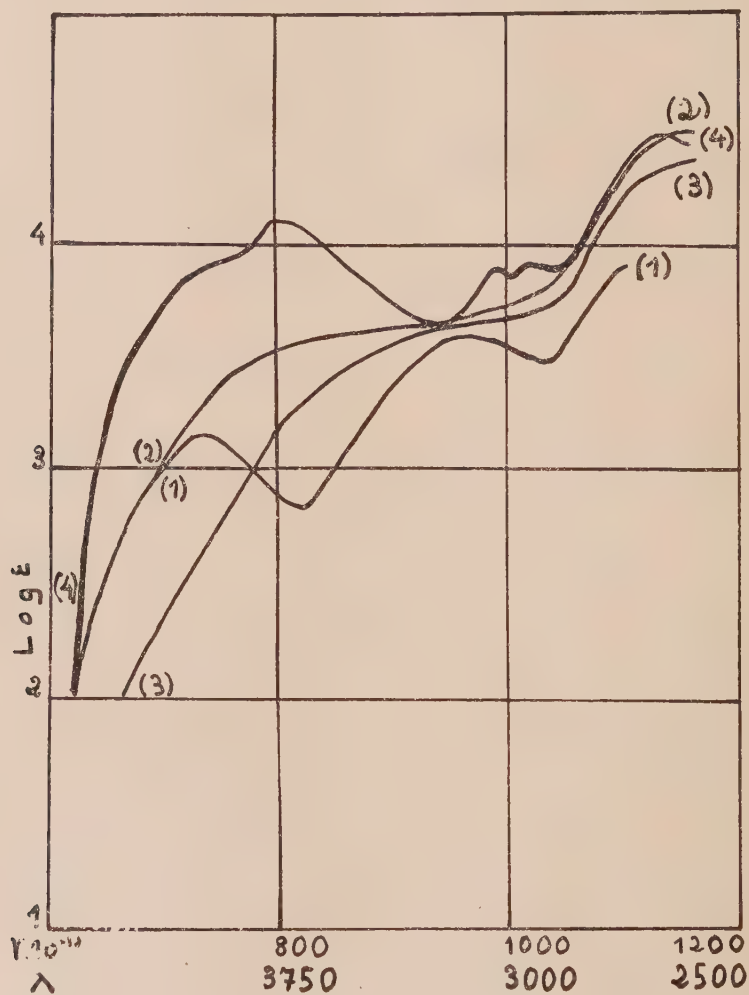
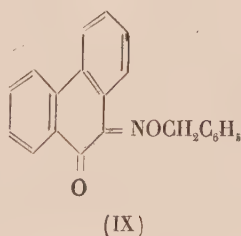
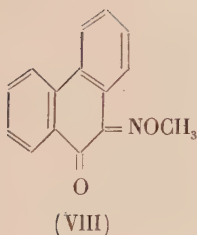
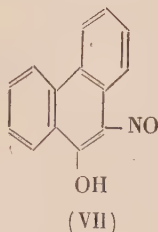
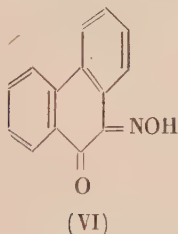


FIG. 1.

PHÉNANTHRENEQUINONE MONOXIME ET DÉRIVÉS

Comme dans la série benzénique, on peut envisager l'existence d'un équilibre entre les deux formes quinone-oxime (VI) et nitrosophénol (VII). Toutefois les deux fonctions étant, non plus en para, mais en ortho vis-à-vis l'une de l'autre, le phénomène pouvait être tout à fait différent.



Ce composé, qui a été isolé par GOLDSCHMIDT (20) n'a fait jusqu'ici, à ma connaissance, l'objet d'aucune discussion en ce qui concerne la formule qui lui est ordinairement attribuée.

Afin de tenter de préciser sa structure, me basant sur les résultats généraux obtenus par M^{me} RAMART-LUCAS, j'ai comparé son absorption avec celle de la méthylloxime (VIII) et de la benzyloxime (IX) obtenues par action des hydroxylamines O-substituées correspondantes sur la phénanthrènequinone et dont la constitution ne peut être mise en doute. Sur la figure 2 sont représentées les courbes d'absorption de la monoxime (courbe 1) de ses dérivés méthylé (courbe 2), benzylé (courbe 3), ainsi que celle de son dérivé acétylé (courbe 4) que j'ai préparé par acétylation directe de l'oxime. On constate que toutes ces courbes sont très voisines, ce qui correspond à des structures semblables. On n'observe pas ici le léger effet bathochrome qui se produit par l'alcoylation de la fonction oxime dans la série benzénique. Ceci doit être attribué à l'importance du chromophore constitué par le noyau phénanthrénique.

On peut donc admettre que le composé libre est, dans les conditions de l'expérience, c'est-à-dire en solution alcoolique, sous la forme quinonique, sinon pure, tout au moins en proportions suffisamment importantes pour que les faibles quantités de forme phénolique qui peuvent se trouver en équilibre dans la solution ne puissent être décelées par les mesures spectrales.

En acétylant la phénanthrènequinone-monoxime, on pouvait s'attendre à obtenir soit l'acétyloxime (X), soit l'acétoxy-nitrosophénanthrène (XI), soit encore un

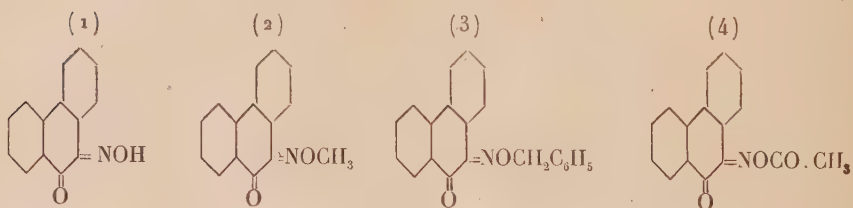
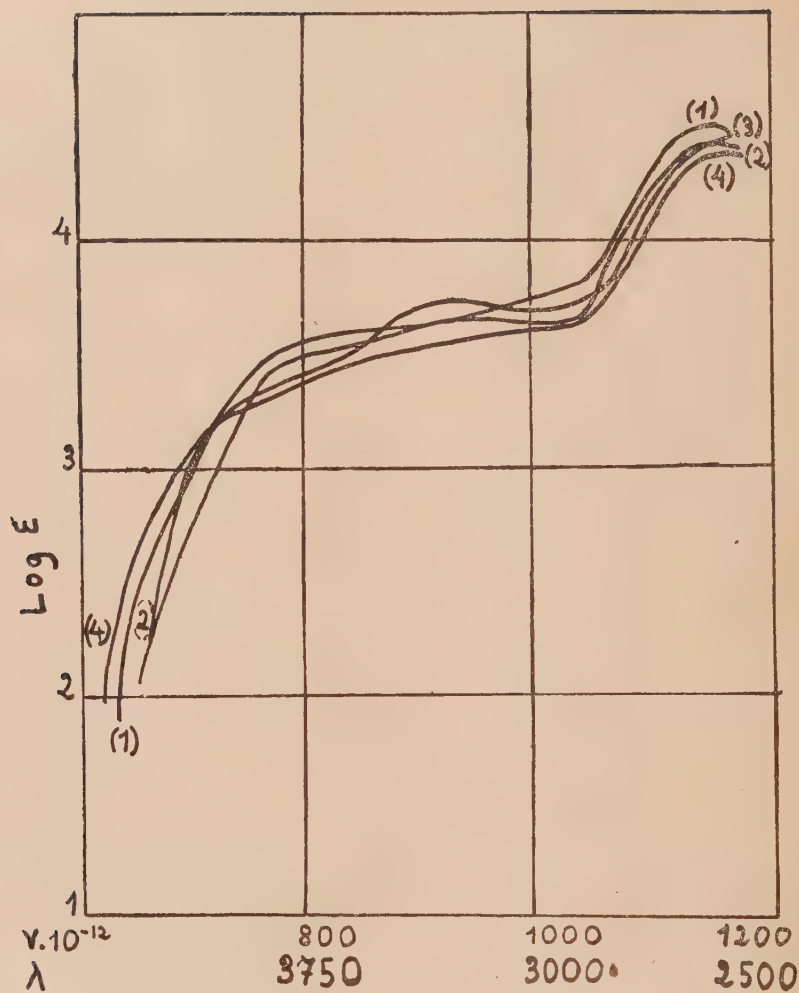
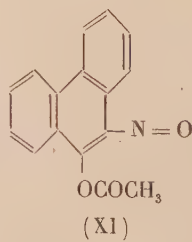
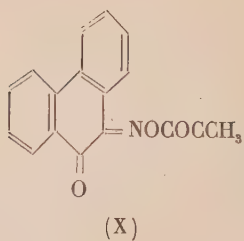


FIG. 2.



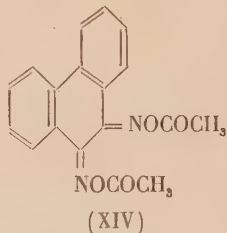
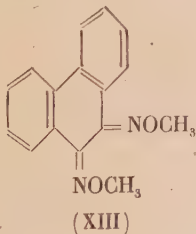
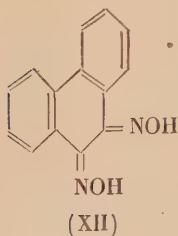
mélange des deux formes. En fait, il ne m'a été possible d'isoler qu'un seul dérivé acétylé. Sa courbe (fig. 2, courbe 4) est très voisine de celle de l'oxime libre, ainsi que de celles des dérivés alcoylés de cette dernière. Or, si ce composé était un dérivé phénolique, d'après ce que nous savons sur l'absorption des esters phénoliques, sa courbe devrait être sensiblement celle du nitrosophénanthrène. Bien qu'il ne m'ait pas été possible d'isoler ce dernier composé, il est permis de penser d'après les observations faites dans la série benzénique, que son absorption doit être notablement différente de celle de la phénanthrènequinone-monoxime.

Dans ces conditions, on peut, semble-t-il, admettre que le dérivé acétylé étudié est un composé quinonique, et lui attribuer la formule (X), tout en faisant quelques réserves puisque nous ne connaissons pas le spectre du nitroso-9 phénanthrène.

PHÉNANTHRÈNEQUINONE DIOXIME ET DÉRIVÉS SUBSTITUÉS

Si les quinones-monoximes présentent un phénomène de tautomérisie, on n'en a jamais signalé dans le cas des dioximes. Il était néanmoins intéressant d'étudier l'effet de l'alcoylation et de l'acétylation sur le spectre de la phénanthrènequinone-dioxime. D'après son allure, la courbe de ce composé ne semble pas correspondre à un corps pur. Malgré de nombreuses recrystallisations, il ne m'a pas été possible d'obtenir de meilleurs résultats. Sur la figure 3 sont tracées les courbes du composé libre (XII) [courbe 1], de son dérivé diméthylé (XIII) [courbe 3] et de son dérivé diacétylé (XIV) [courbe 2].

Les spectres des deux premières substances sont formés de deux larges bandes. Celle qui se trouve située vers les faibles longueurs d'onde est très intense et son maximum peut être aisément mesuré. Dans cette région les deux courbes coïncident sensiblement. Par contre, en ce qui concerne la bande située vers les grandes longueurs d'onde, on constate une nette différence, la courbe du composé libre s'étendant davantage vers le visible que celle du dérivé alcoylé. Mais peut-être doit-on attribuer cette différence à des impuretés dont on ne peut débarrasser entièrement la dioxime libre. Cette réserve étant faite on constate que ces deux courbes sont assez voisines en ce qui regarde leur allure et la position des maxima des bandes.



Par contre, la courbe du dérivé diacétylé se différencie nettement des deux précédentes, et si, vers les faibles longueurs d'onde, se trouve une bande qui coïncide avec celle des deux autres dérivés, en position et en hauteur, on observe, plus près du visible, deux bandes qui confèrent à cette courbe une allure nettement différente.

Il est difficile d'expliquer une telle anomalie. Aussi me contenterai-je de la constater.

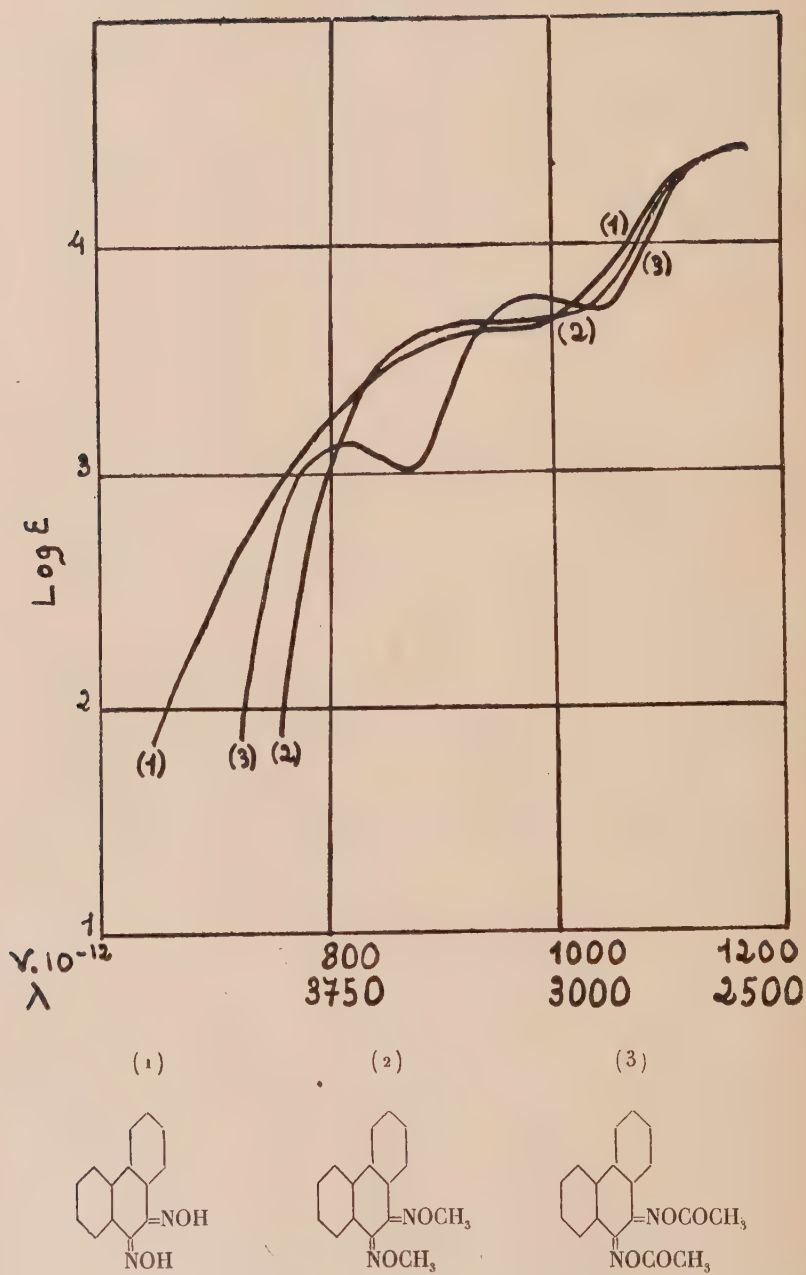


FIG. 3.

MONOSEMICARBAZONE

Les dérivés fonctionnels de la phénanthrènequinone absorbent dans la même région que ce composé. Toutefois l'allure de leur courbe n'est plus la même, comme on peut le voir sur la figure 1, et si la différence n'est pas très importante pour la monoxime (courbe 2) et la dioxime (courbe 3), elle devient plus appréciable pour la monosemicarbazone (courbe 4) dont le spectre est caractérisé par une forte augmentation de l'intensité d'absorption par rapport à la quinone, accompagnée de l'apparition d'une forte bande au voisinage du visible et de bandes plus fines vers les courtes longueurs d'onde.

CHAPITRE II

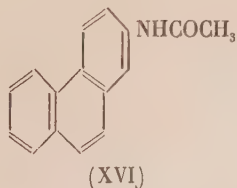
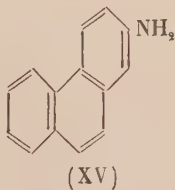
AMINOPHÉNANTHRÈNES ET DÉRIVÉS

En 1933, M^{me} RAMART-LUCAS et M^{ll} WOHL (21), étudiant les amines aromatiques, montrèrent que la transformation de ces composés en leur chlorhydrate annule sensiblement le couplage qui s'exerce normalement entre la fonction amine et le noyau aromatique. L'étude a porté sur l'aniline, la toluidine et la xylidine. Dans tous ces cas, alors que le spectre de l'amine est situé vers les grandes longueurs d'onde par rapport à celui de l'hydrocarbure, le chlorhydrate absorbe sensiblement dans la même région que ce dernier. Le phénomène peut être attribué ici, à la présence de l'ion ammonium.

J'ai étendu cette étude à la série phénanthénique.

I. AMINO-2 PHÉNANTHRÈNE

Sur la figure 4 sont tracées les courbes d'absorption de l'amino-2 phénanthrène (XV) en solution neutre (courbe 1) et dans HCl alcoolique (courbe 2) et du phénanthrène (courbe 3). Le spectre de la base est caractérisé par une bande de faible intensité au voisinage du visible, suivie de deux autres bandes plus intenses. La salification produit un effet hypsochrome très important. La courbe du chlorhydrate est très voisine de celle de l'hydrocarbure, en allure et en position, à l'exception de la partie située vers les grandes longueurs d'onde, où deux bandes fines ont disparu.



Si l'on passe de l'amine à ses dérivés acylés, on observe une modification très nette de l'absorption, comme on peut le voir sur la figure 5 où sont tracées les courbes de la base (courbe 1), de son dérivé acétylé (XVI) [courbe 2] et de son dérivé benzoylé (XVII) [courbe 3]. Le passage au dérivé acétylé s'accompagne d'un net effet hypsochrome, ainsi que l'apparition, vers les faibles fréquences d'un groupe de bandes fines situées dans la même région que le premier groupe de bandes du phénanthrène. Par contre, le passage au dérivé benzoylé provoque un effet bathochrome accompagné de la disparition de la bande de faible intensité de la base.

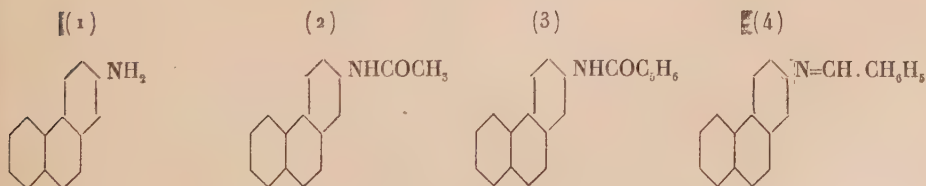
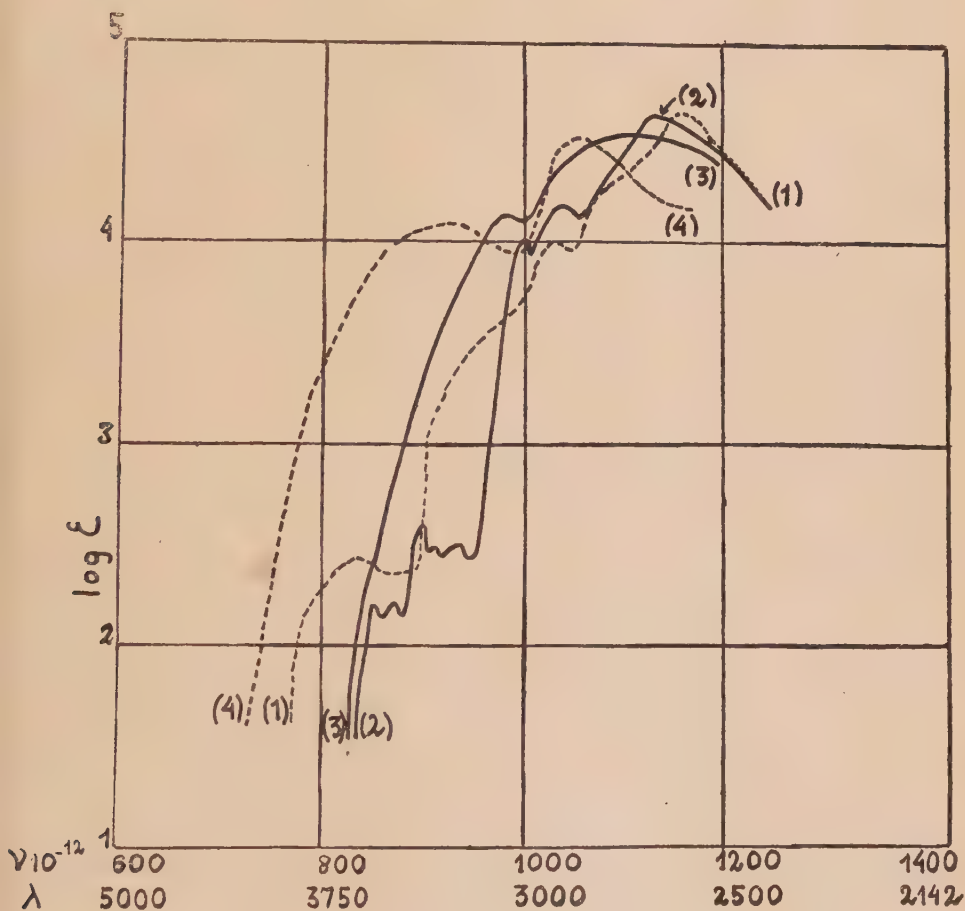


Fig. 5.

Si maintenant on passe de l'amine au benzyldène-aminophénanthrène [XVIII] (courbe 4), on constate que l'introduction du groupe imine, $-N=CH-$ provoque un nouveau couplage qui se traduit par un effet bathochrome très important.

II. AMINO-3 PHÉNANTHRÈNE

Sur la figure 6 sont représentées les courbes d'absorption de l'amino-3 phénanthrène (XIX) [courbe 1], de son chlorhydrate (courbe 2) et du phénanthrène

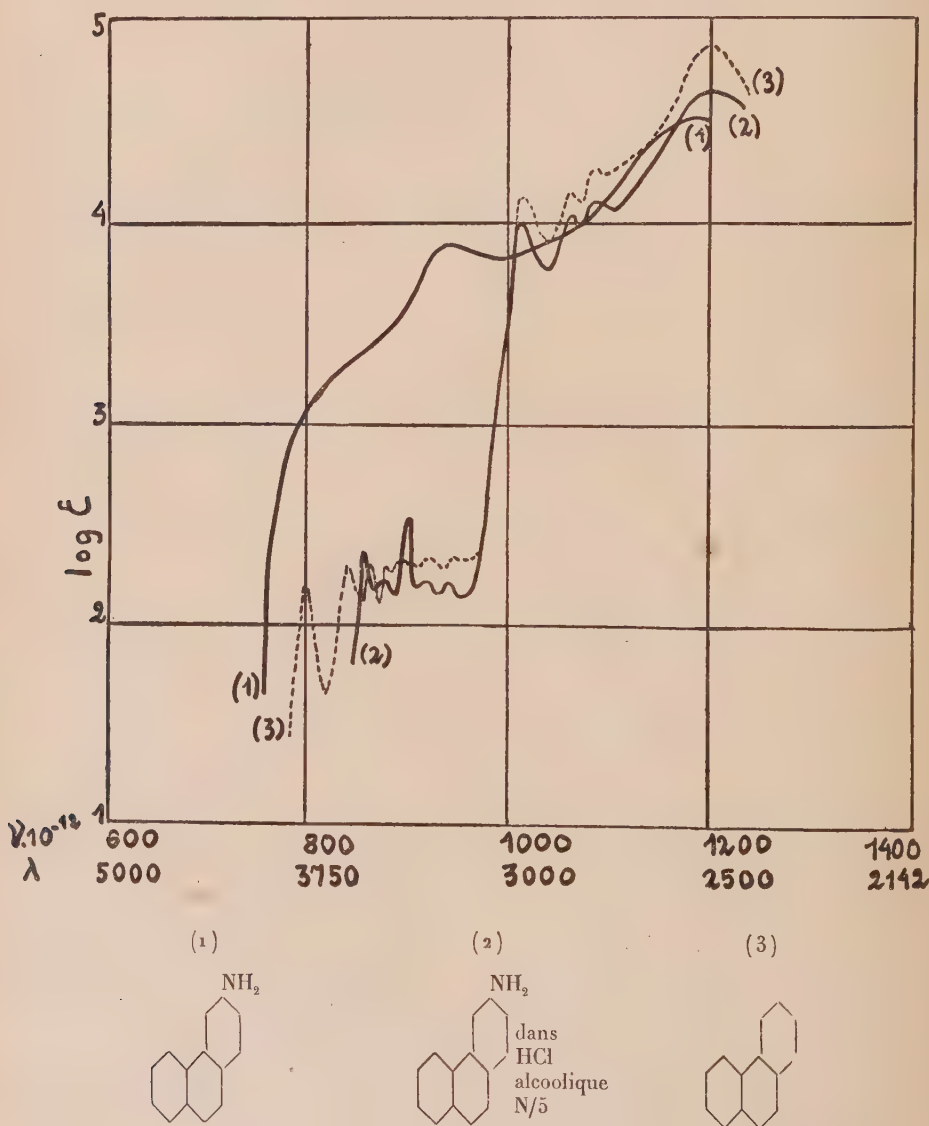


FIG. 6.

(courbe 3). Le phénomène est ici le même que dans le cas précédent, la salification a pour effet de déplacer la courbe d'absorption de la base vers les grandes fréquences. La courbe du chlorhydrate est très voisine de celle de l'hydrocarbure.

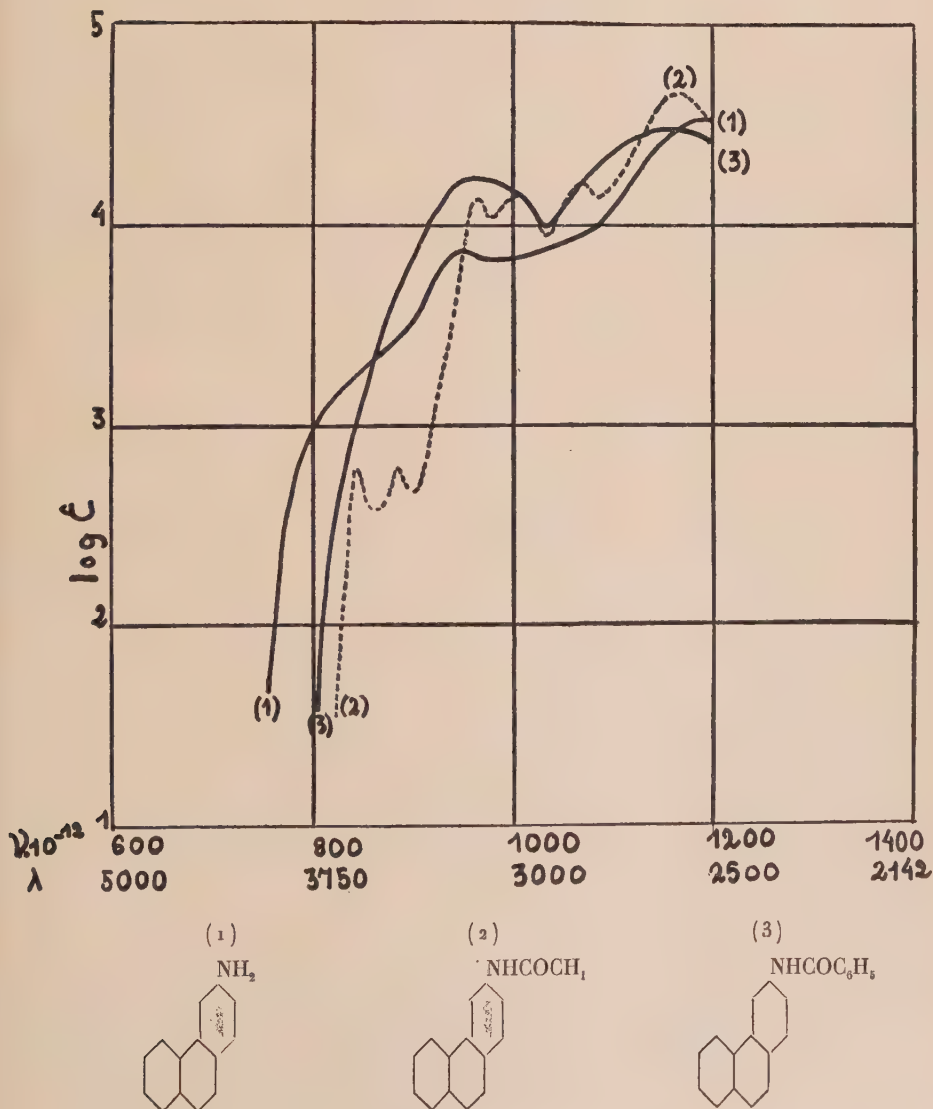
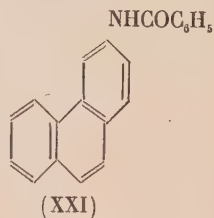
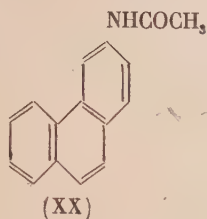
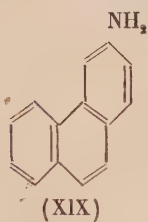


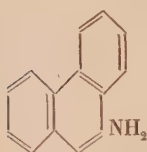
FIG. 7.

Sur la figure 7 sont tracées les courbes d'absorption de la base (courbe 1), de son dérivé acétylé (XX) [courbe 2] et de son dérivé benzoylé (XXI) [courbe 3]. Le passage de l'amine au dérivé acétylé se traduit par un effet hypsochrome accompagné d'une modification importante dans l'allure de la courbe. Comme précédemment, certaines des bandes fines présentes dans la courbe du phénanthrène apparaissent ici. Le passage au dérivé benzoylé donne lieu à un léger effet hypsochrome accompagné d'une modification très nette dans l'allure des bandes, ainsi que d'une augmentation de l'intensité d'absorption.

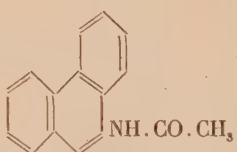
III. AMINO-9 PHÉNANTHRÈNE

Sur la figure 8 sont tracés les spectres du phénanthrène (courbe 1) et de l'amino-9-phénanthrène (XXII) dans l'alcool (courbe 2) et dans l'alcool chlorhydrique (courbe 3).

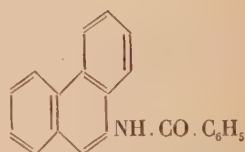
Bien que le changement d'absorption apparaisse aussi important que celui que l'on observe dans la série benzénique, la ressemblance des spectres du carbure et du sel n'est pas aussi nette. Les bandes fines qui sont présentes dans la bande de faible intensité du carbure sont moins nombreuses dans la bande du sel comme pour les amino-2 et -3 phénanthrènes.



(XXII)

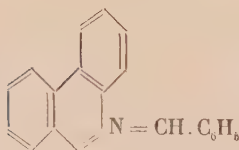


(XXIII)

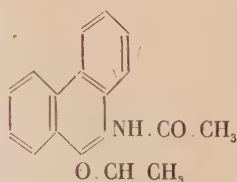


(XXIV)

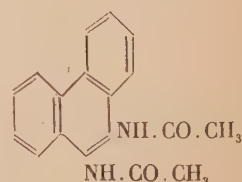
Si maintenant on passe de l'aminophénanthrène à ses dérivés acylés, on observe un net déplacement des bandes vers les courtes longueurs d'onde. Sur la figure 9, sont représentées, la courbe d'absorption de la base (courbe 1) et celles de ses dérivés acétylé (XXIII) [courbe 3] et benzoylé (XXIV) [courbe 2]. La courbe du dérivé acétylé laisse apparaître, au voisinage du visible, deux bandes fines qui sont situées dans la même région que le premier groupe de bandes du phénanthrène. La courbe du dérivé benzoylé ne présente aucune de ces bandes fines et se trouve légèrement plus près du visible que celle du dérivé acétylé.



(XXV)



(XXVI)



(XXVII)

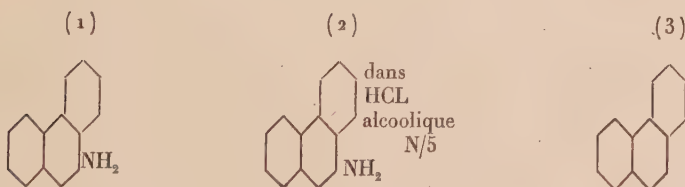
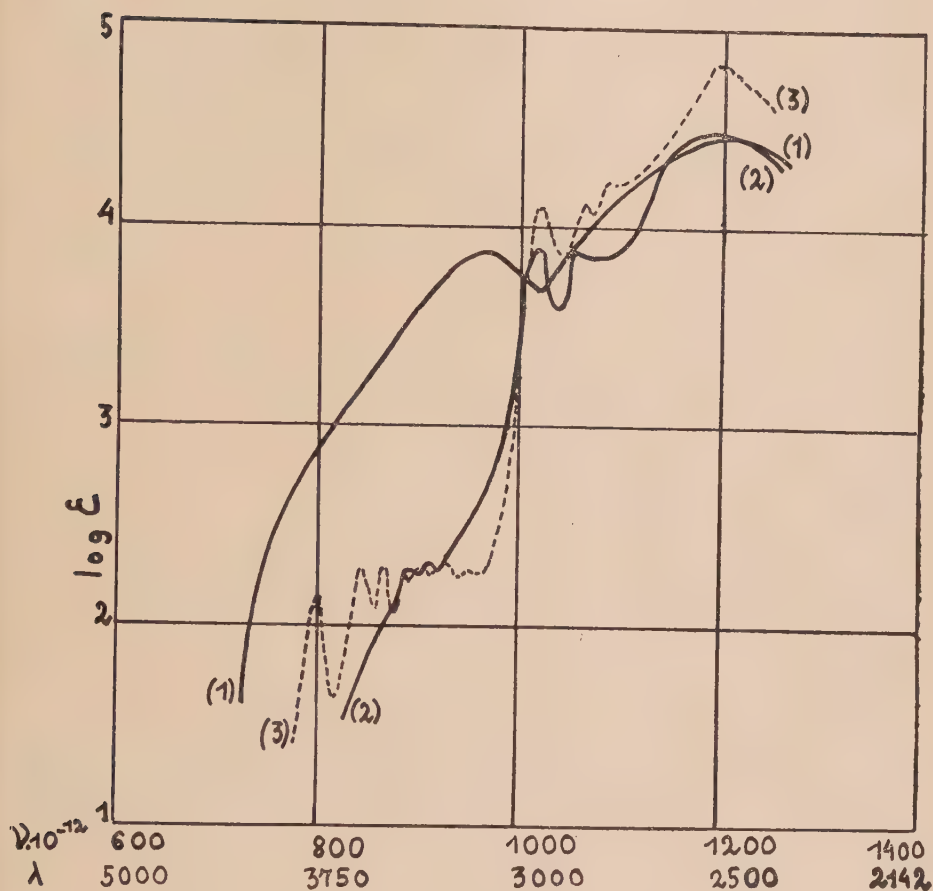


FIG. 8.

Si l'acylation de l'aminophénanthrène provoque un effet hypsochrome, le passage de l'amine à sa base de Schiff donne lieu, au contraire, à un effet bathochrome très notable. Sur la figure 10 sont représentés les spectres de l'aminophénanthrène (courbe 2) et du N-benzylidène-amino-phénanthrène (XXV) [courbe 1]. Le phénomène observé ici s'explique par le couplage exercé entre le noyau phénanthrénique et la fonction imine- $\text{N}=\text{CH}.\text{C}_6\text{H}_5$.

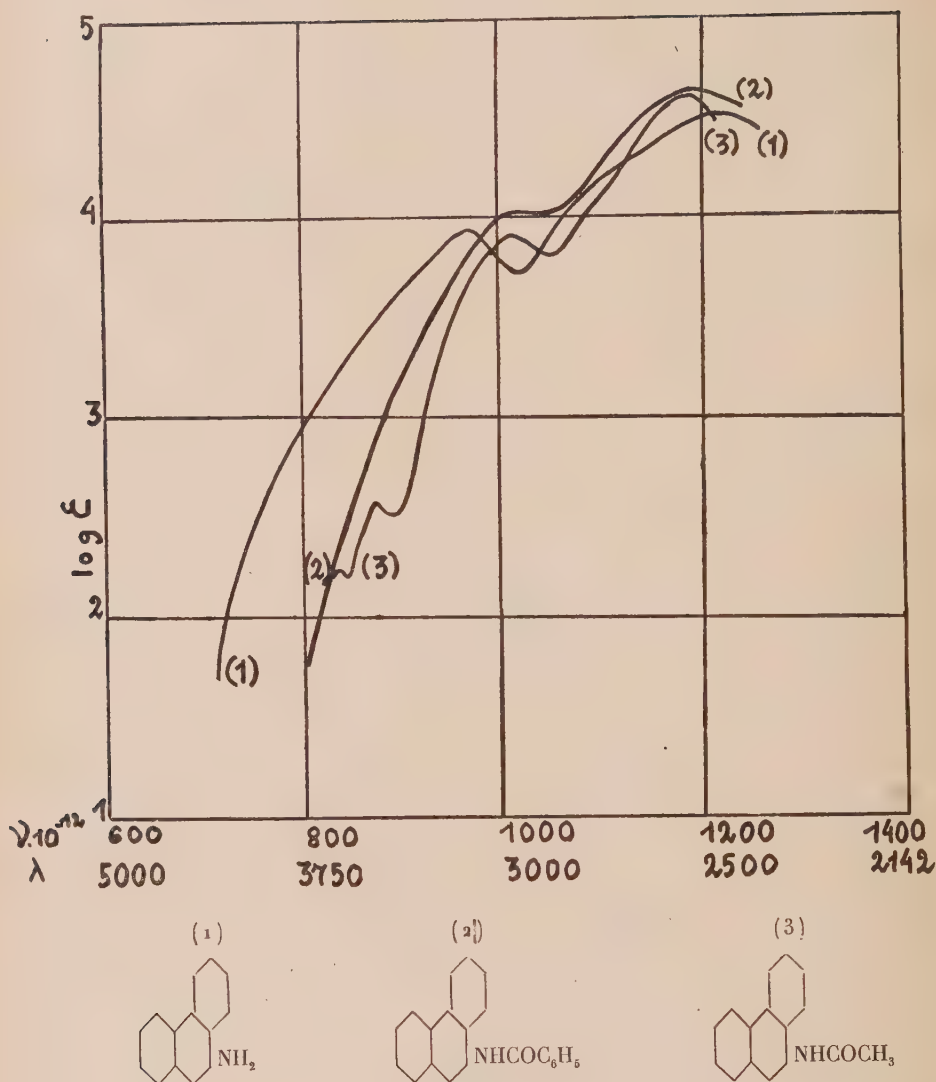


FIG. 9.

DÉRIVÉS ACÉTYLÉS DE L'AMINO-9-PHÉNANTHROL-10 ET DU DIAMINO-9-10-PHÉNANTHRÈNE

En raison de l'instabilité des composés libres, il ne m'a pas été possible d'étudier leur absorption. Sur la figure 11 sont représentés les spectres des dérivés diacétylés de l'aminophénanthrol (XXVI) [courbe 3] et du diaminophénanthrène (XXVII) [courbe 2]. Ces courbes sont assez voisines. Étant donné que l'acétylation d'un phénol supprime le couplage entre l'hydroxyle et le noyau aromatique, on pourrait s'attendre à ce que le dérivé (XXVI) ait une absorption très voisine de celle de l'acétaminophénanthrène (courbe 1). On voit que ce n'est pas le cas. Il y a donc, ici, une anomalie sur laquelle il est encore difficile de se prononcer. Nous ne pouvons que

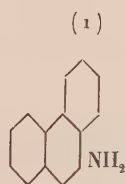
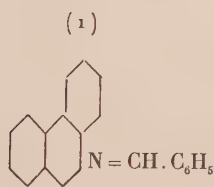
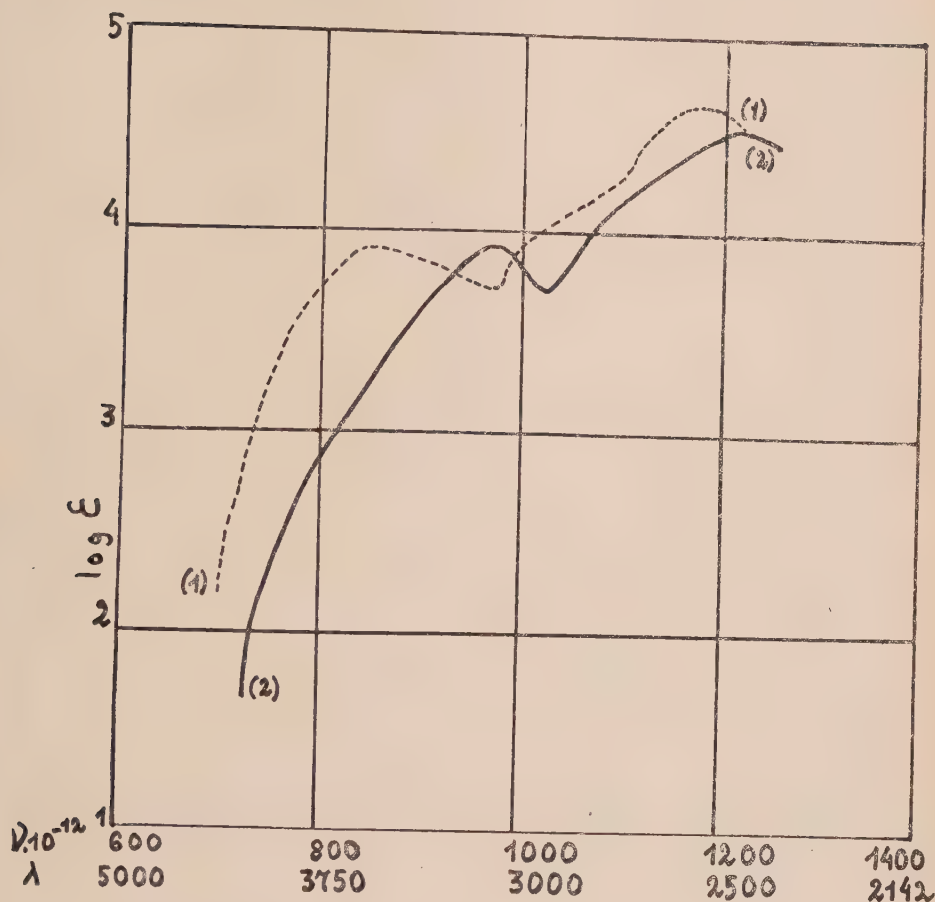


FIG. 10.

constater le phénomène suivant : l'apparition dans le cas de l'acé'aminophénanthrène, de bande fines caractéristiques du noyau phénanthrénique, s'observe encore plus nettement dans le cas des deux dérivés diacétylés.

En définitive, on constate que les phénomènes auxquels donne lieu la salification des amines de la série du phénanthrène sont très voisins de ceux observés dans la série benzénique. La salification a pour effet de supprimer sensiblement le couplage qui s'exerce entre le noyau aromatique et le groupe $-\text{NH}_2$.

L'acylation provoque des effets plus complexes qu'il est, dans l'état actuel de nos connaissances, difficile d'interpréter.

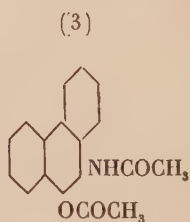
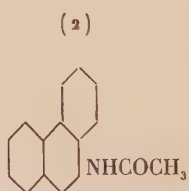
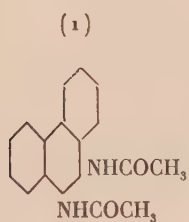
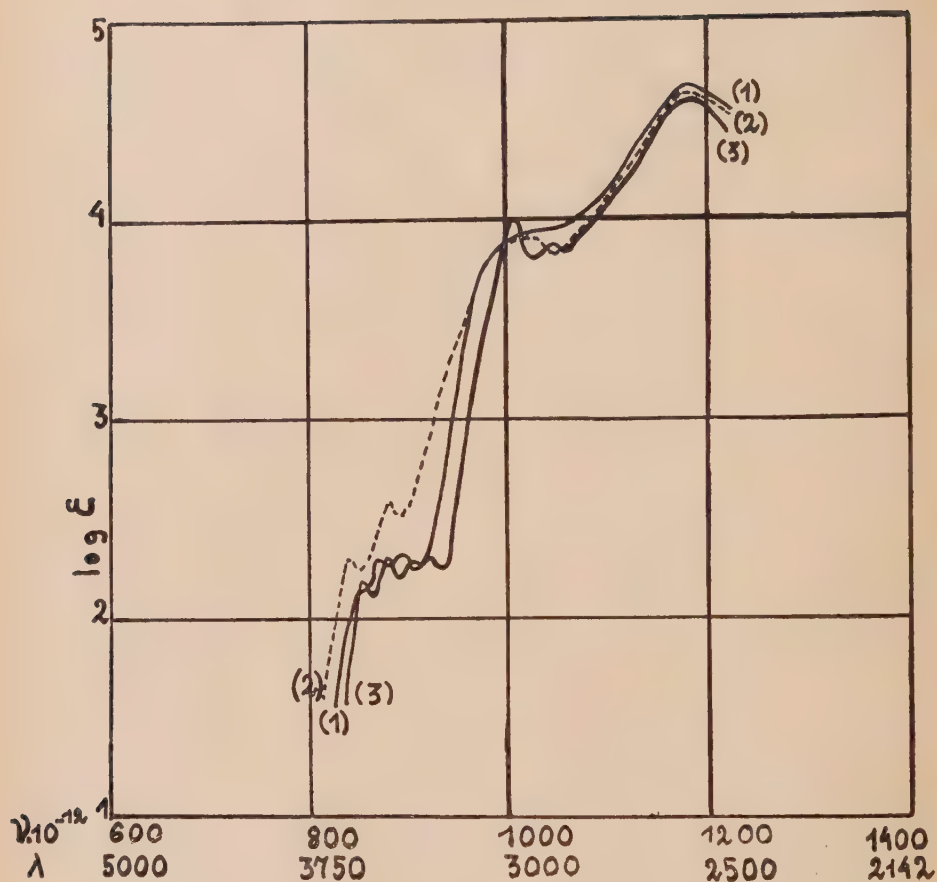


FIG. 11.

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE III

DÉRIVÉS HÉTÉROCYCLIQUES DU PHÉNANTHRÈNE

L'étude des relations entre la structure et l'absorption des composés organiques, que M^{me} RAMART-LUCAS a effectuée d'une façon systématique, avec divers collaborateurs, a permis à cet auteur de mettre en évidence une isomérisie d'un genre nouveau qui ne pouvait être prévue par nos formules. Ce phénomène a d'abord été observé pour un grand nombre de composés dans lesquels un noyau aromatique se trouve lié directement à l'un des groupes $> C = C <$, $C = NX$ ($X = OH, O.R, O.COR, NH.CO.NH_2, NH.C_6H_5 \dots$).

Tandis que dans l'une des formes, dite « absorbante », l'atome lié au noyau se comporte comme un élément non saturé, dans l'autre forme, dite « transparente », tout se passe comme s'il était saturé. Dans ce dernier cas le « couplage », qui s'exerce normalement entre les deux fonctions, se trouve sensiblement annulé.

Une telle modification est susceptible de se produire en particulier lorsque la fonction contenant l'élément considéré se trouve engagée dans un cycle composé d'un petit nombre d'atomes, comme c'est le cas pour un cycle pentagonal. Ce changement peut avoir lieu également par effet stérique, c'est-à-dire par accumulation, au voisinage de cette fonction de radicaux ramifiés. Notons que dans ces deux cas il se produit une déformation des angles valentiels qui a pour effet de modifier les orbitales électroniques de l'atome considéré. C'est à cette modification que l'on doit attribuer le passage de la forme « absorbante » à la forme « transparente ». Par contre, si la cyclisation donne lieu à la formation d'un noyau hexagonal, les angles valentiels conservent sensiblement leur valeur normale et le composé obtenu est également « absorbant ».

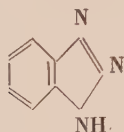
Un tel phénomène a été observé d'abord dans le cas où l'atome considéré était le carbone. Plus tard des conclusions analogues furent émises pour l'azote.

Dans ce chapitre, en extension des travaux effectués, dans cet ordre d'idées, et dont certains sont encore inédits, dans la série benzénique, je décrirai les résultats des mesures d'absorption effectuées sur les dérivés hétérocycliques du phénanthrène et je discuterai sur la structure que l'on doit attribuer au phénanthrotriazole et à son dérivé méthylé que j'ai obtenu à partir de ce dernier.

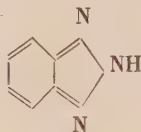
PHÉNANTHROTRIAZOLES

Les composés dans lesquels le noyau triazole est engagé dans un carbure aromatique peuvent être représentés par plusieurs formules tautomériques. Dans la série benzénique, en particulier, un certain nombre de travaux ont été publiés en vue d'établir la constitution de ces substances.

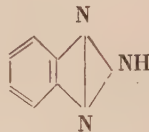
Pour représenter le terme le plus simple de cette série, trois schémas différents ont été envisagés :



(XXVIII)



(XXIX)

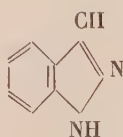


(XXX)

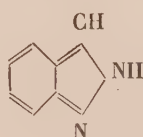
Ce fut LADENBURG qui, le premier, discuta sur la formule qu'il devait attribuer à ce composé (22). Il proposa les structures (XXVIII) ou (XXX) sans, toutefois, fournir aucune preuve expérimentale en faveur de l'une ou de l'autre. Plus tard, la structure quinoïde (XXIX) fut également envisagée.

Si les dérivés α -substitués du benzotriazole ne peuvent être représentés que par la formule (XXVIII), les dérivés β -substitués peuvent avoir, soit la structure (XXIX), soit la structure (XXX). Actuellement la formule (XXIX) est considérée comme la plus probable. Quant au composé libre, aucun argument d'ordre structural ne permet de choisir l'une ou l'autre de ces formules. Seules les méthodes physiques pouvaient fournir des résultats tangibles à cet égard.

AUWERS (23) étudia la réfringence et la dispersion moléculaires du benzotriazole et de ses dérivés. Par analogie avec l'indazole qui, d'après lui, ne peut être représenté que par les formules (XXXI) et (XXXII), il écarta la formule (XXX). D'après cet auteur, à l'état solide, seule existe la forme (XXVIII). En solution, il se formerait une petite quantité de forme quinoïde (XXIX).



(XXXI)



(XXXII)

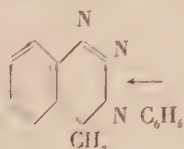
KROLLPFEIFFER (24), étudiant les spectres d'absorption des benzotriazoles admet les mêmes conclusions. Il retient à l'appui de cette thèse que le benzotriazole libre est basique de même que ses dérivés α -substitués, alors que les dérivés β -substitués ne le sont pas.

KOHLRAUSCH et SEKA (25), par comparaison des spectres RAMAN du benzotriazole, de l'indazole et du benzoimidazole attribuèrent au benzotriazole la formule (XXVIII),

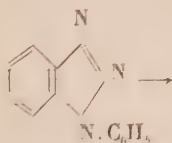
LEY et SPECKER (26) qui ont étudié l'absorption du benzotriazole dans CH_3OH neutre et en présence de CH_3ONa , ainsi que celle de ses dérivés substitués, montrèrent qu'en milieu neutre, le spectre du composé libre est le même que celui de ses dérivés α -substitués. En solution alcaline il est sensiblement identique à celui de ses dérivés β -substitués. Ils en déduisirent que le benzotriazole possède la structure (XXVIII) en milieu neutre, alors qu'en milieu alcalin il a la structure (XXIX).

SPECKER reprit plus tard ce travail avec GAWROSC (27). Ces deux auteurs complétèrent les recherches précédentes par l'étude de l'absorption du benzotriazole en milieu chlorhydrique. Ils arrivèrent aux conclusions suivantes : en milieu alcalin, le benzotriazole est sous la forme (XXIX) ; en milieu neutre, il se trouve sous les deux formes tautomériques en équilibre, la forme (XXVIII) prédominant. Enfin, en milieu acide, il possède la structure (XXVIII).

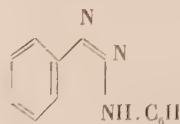
Tout récemment, M^{me} RAMART-LUCAS et J. HOCH (28) ont confirmé ces résultats par l'étude spectrale du benzotriazole et de ses dérivés en solution alcoolique neutre, alcaline et acide. Au cours du même travail ces auteurs ont étudié les modifications de l'absorption entraînées par la cyclisation. Ils ont montré que si, partant de l' α -phénylbenzotriazole (XXXIII), on augmente le nombre de chaînons de l'hétérocycle en introduisant un groupe CH_2 entre le noyau et l'azote aminé (XXXIV), ou bien encore si l'on ouvre le cycle (XXXV), permettant ainsi aux angles valentiels de reprendre leur valeur normale, un couplage intense se produit, entre le noyau et le groupe azo, ce qui donne lieu à un changement d'absorption considérable. Les composés (XXXIV) et (XXXV) ont la forme absorbante et leurs absorptions sont très voisines.



(XXXIV)



(XXXIII)

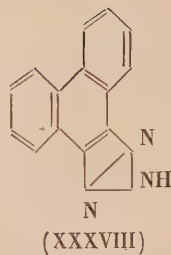
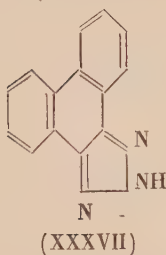
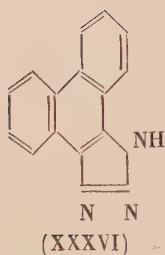


(XXXV)

Ces résultats ont conduit les auteurs à admettre que, dans le groupe azo $-\text{N}=\text{N}-$, l'azote existe sous des variétés différentes, suivant qu'il est engagé dans l'hétérocycle du benzotriazole et de ses dérivés α -substitués ou qu'il se trouve dans un hétérocycle de six atomes ou encore dans une molécule à chaîne ouverte.

On admet actuellement que l'azote peut exister sous trois variétés, l'une pyramidale, l'autre coplanaire et la dernière tétraédrique que l'on trouve dans l'ion ammonium. M. GALLAIS, ayant mesuré la conductivité des composés (XXXIII) (XXXIV) et (XXXV), a trouvé des valeurs trop faibles pour que cette dernière variété puisse être retenue. Ce sont donc les deux premières qui doivent intervenir ici, sans qu'il soit, toutefois, possible de préciser laquelle se trouve dans l'une ou dans l'autre forme.

De même que dans la série benzénique, le phénanthrotriazole dont j'ai fait la synthèse, peut être représenté par l'une ou l'autre des formules (XXXVI) et (XXXVII) ou (XXXVIII) [celle-ci étant la moins probable, par la suite seule la formule (XXXVII) sera utilisée].



En vue d'étudier sa structure, j'ai comparé les courbes d'absorption de ce composé dans l'alcool, dans ClH alcoolique $\text{N}/2$ et dans l'alcool absolu en présence de $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$. Sur la figure 12 sont représentées ces trois courbes.

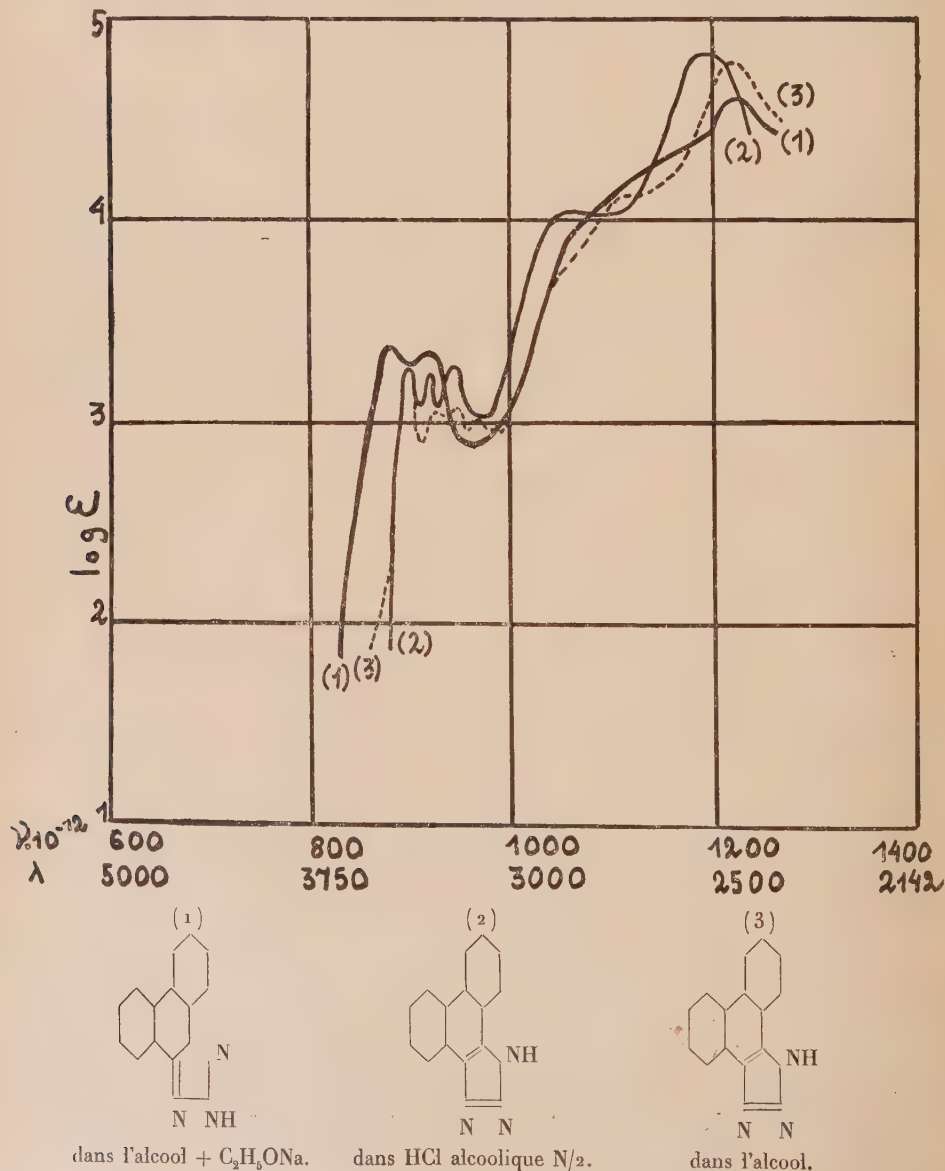
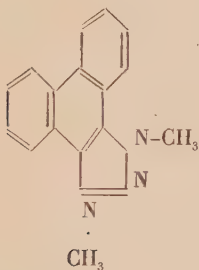


FIG. 12.

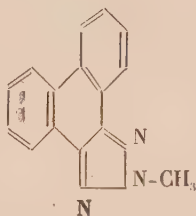
On peut constater que les courbes des solutions acide (courbe 2) et neutre (courbe 3) sont très voisines alors que la courbe de la solution alcaline (courbe 1) est nettement déplacée vers le visible. Ces résultats sont tout à fait conformes à ceux observés dans la série benzénique. On peut donc admettre les mêmes conclusions. Soulignons toutefois que, sans doute en raison de l'absorption importante du phénanthrène, les phénomènes sont ici moins nets que dans la série benzénique. En particulier, il semble difficile, en comparant les courbes des solutions neutre et acide de dire si la première solution contient de faibles quantités de forme quinoïde, comme c'est le cas pour le benzotriazole.

En définitive, nous pouvons tirer les conclusions suivantes : en solution neutre et acide le phénanthrotriazole se trouve surtout sous la forme benzoïde (XXXVI). En solution alcaline on doit lui attribuer la formule quinoïde (XXXVII).

La méthylation directe du phénanthrotriazole m'a permis d'isoler un dérivé qui pouvait posséder l'une ou l'autre des structures suivantes :



(XXXIX)



(XL)

D'après les résultats obtenus dans la série benzénique, ce composé devait posséder une courbe d'absorption très voisine en position de la forme tautomérique du triazole dont il dérive. La comparaison de son spectre avec ceux du phénanthrotriazole devait donc nous renseigner sur la formule que l'on doit lui attribuer.

Sur la figure 13 sont tracées les courbes d'absorption du phénanthrotriazole, en milieu alcalin, forme quinoïde (courbe 1), en milieu acide, forme benzoïde (courbe 2) et celle du dérivé méthylé (courbe 3). Nous voyons que ce dernier a un spectre très voisin de celui du composé benzoïde. Les bandes ont sensiblement les mêmes positions, bien qu'un peu plus intenses, dans le cas du dérivé méthylé. Par contre, le spectre de ce corps se différencie nettement de celui du composé quinoïde, plus particulièrement au voisinage du visible. On peut donc lui attribuer la formule (XXXIX).

Il ne m'a malheureusement pas été possible de réunir tous les éléments nécessaires pour mener à bien l'étude des modifications d'absorption qui se produisent soit quand on ouvre la chaîne, soit encore quand on agrandit le cycle. Nous pouvons toutefois constater qu'en dépit de la présence dans la molécule du groupement azo, lié au noyau, le phénanthrotriazole est peu absorbant. Sur la figure 14 sont représentées les courbes d'absorption de l'amino-9 phénanthrène (courbe 1) et du phénanthrotriazole (courbe 2). Si l'on tient compte du fait que l'aminophénan-

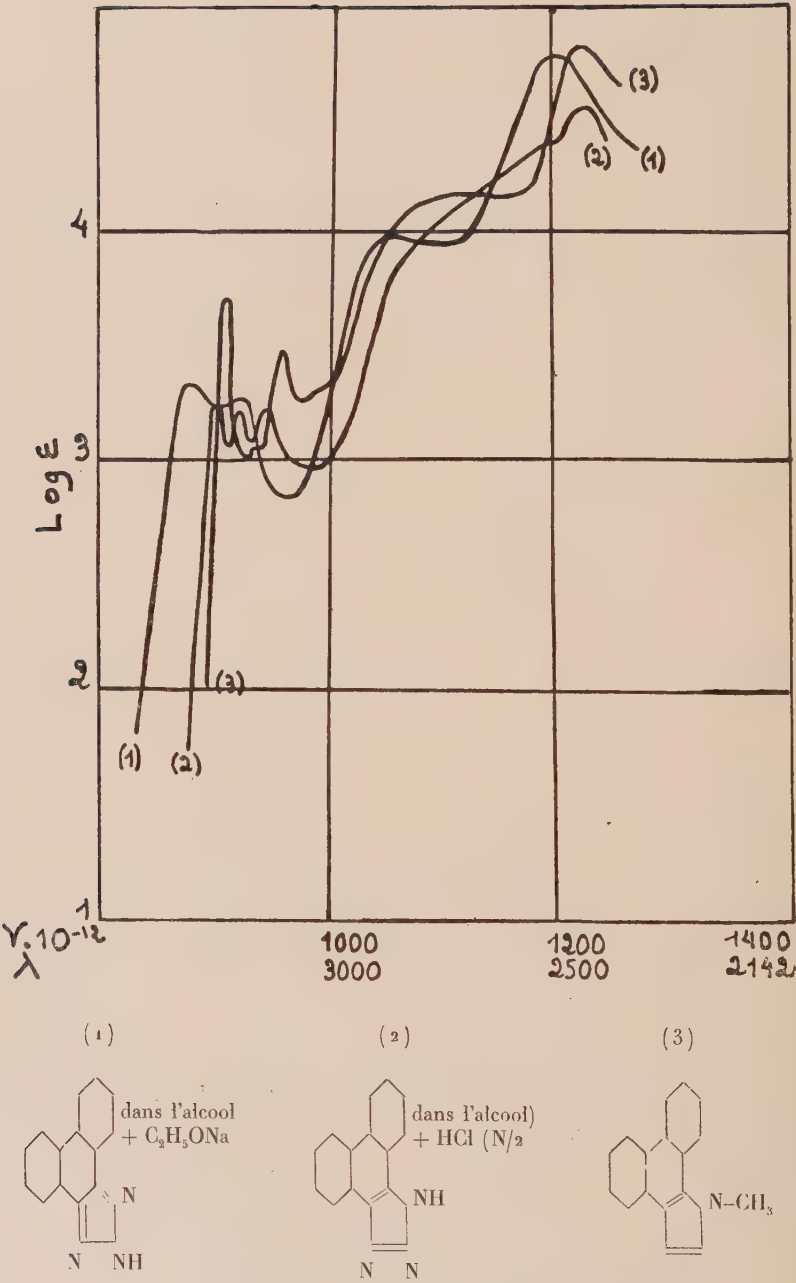


FIG. 13.

thène est peu stable en solution et que l'on doit faire des réserves sur la pureté de ce produit et, par suite, sur les résultats des mesures d'absorption, on voit que ces deux composés absorbent sensiblement dans la même région.

Ainsi, du fait de la cyclisation, le couplage entre le groupe azo et le noyau aromatique s'est trouvé sensiblement annulé. On peut en déduire que l'azote du groupe $-N=N-$ ne se trouve plus sous la même variété que dans un composé à chaîne ouverte.

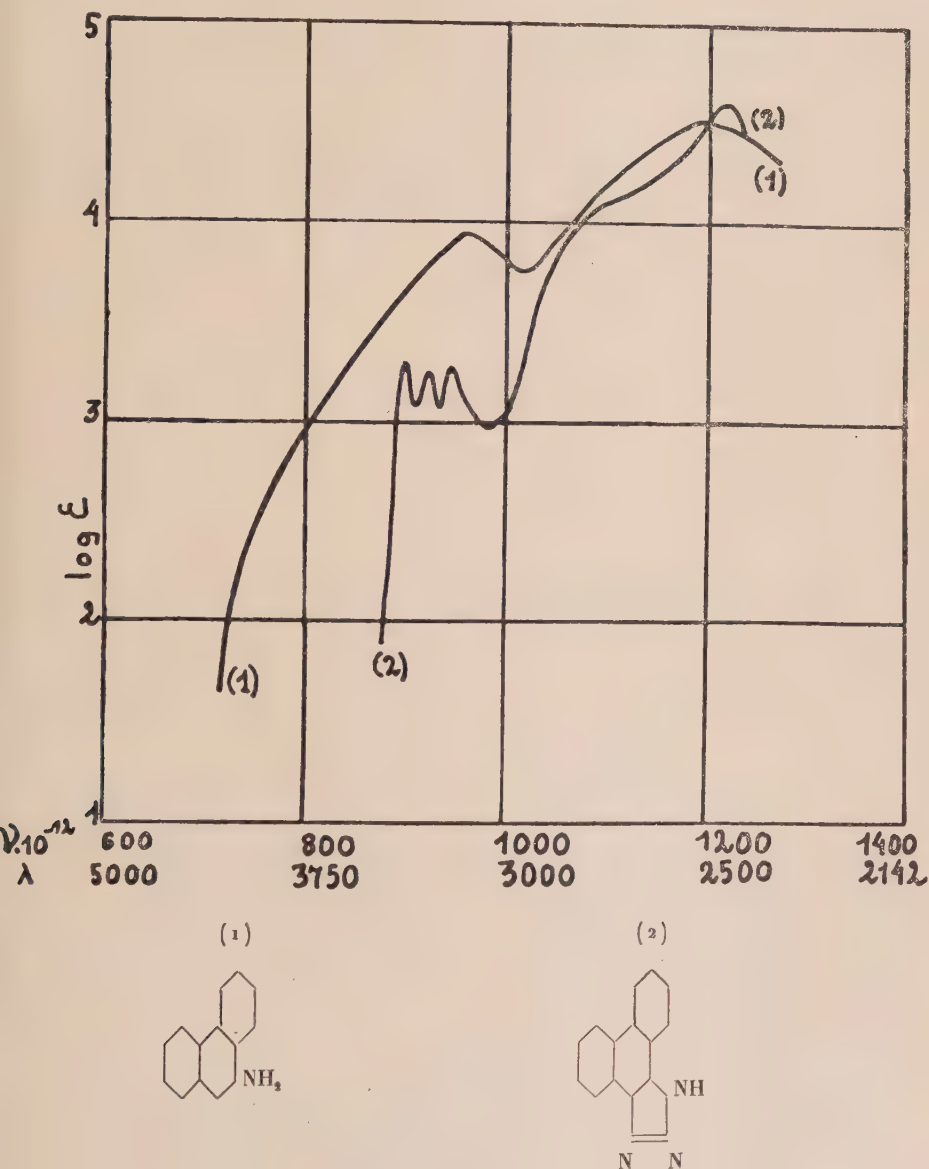
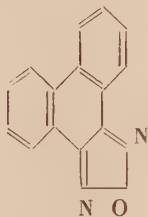


FIG. 14.

PHÉNANTHROFURAZANE

Les furazanes que l'on obtient par déshydratation des dioximes d'orthoquinones, n'ont fait jusqu'ici, dans cette série, l'objet d'aucune étude spectrale. D'après ce qui a été observé dans le cas des benzotriazoles, il était à penser que si par elle-même, la déshydratation ne doit produire aucun effet notable sur l'absorption de ces composés, le passage du corps à chaîne ouverte au corps à hétérocycle pentagonal s'accompagnerait de modifications importantes de l'absorption. C'est ce que l'on constate effectivement. Sur la figure 15 sont représentées les courbes de la phénanthrènequinone-dioxime (courbe 1) et du phénanthrofurazane (courbe 2). Le passage de la dioxime à son anhydride donne lieu à un effet hypsochrome ainsi qu'à une modification très importante de l'allure de sa courbe d'absorption. Le spectre de la dioxime est formé de deux larges bandes qui se chevauchent, alors que le spectre du furazane est caractérisé par une bande relativement peu intense suivie par un groupe de bandes fines d'intensité plus élevée.

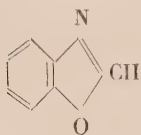


(XLI)

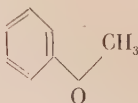
On peut donc, ici encore, admettre que les atomes d'azote de l'hétérocycle se trouvent sous une variété différente de celle qu'ils avaient dans le composé à chaîne ouverte.

PHÉNANTHROXAZOLES

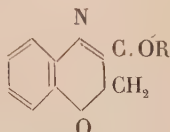
En 1936, M^{me} RAMART-LUCAS et V. VANTU ont étudié l'absorption des benzoxazoles (29). Ces auteurs ont montré que par suite de la cyclisation, le couplage qui s'exerce entre le noyau benzénique et la fonction $-N=C-$ disparaît. Alors que le composé (XLV), à chaîne ouverte est absorbant, le benzoxazole (XLII) et ses dérivés sont transparents, leur courbe d'absorption est voisine de celle de l'anisole (XLIII).



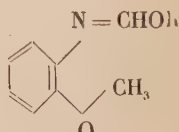
(XLII)



(XLIII)

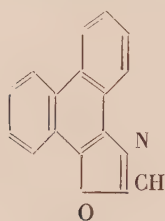


(XLIV)

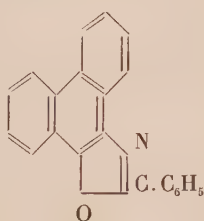


(XLV)

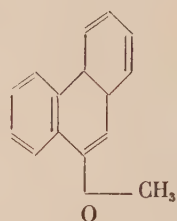
Par contre, si l'on passe du composé à hétérocycle pentagonal, au composé à cycle hexagonal (XLIV), le couplage reparait. L'absorption de cette substance est voisine de celle du composé (XLV).



(XLVI)



(XLVII)



(XLVIII)

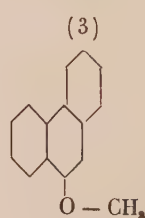
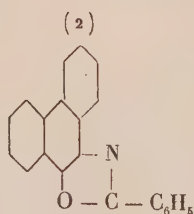
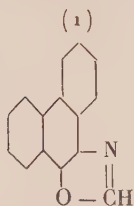
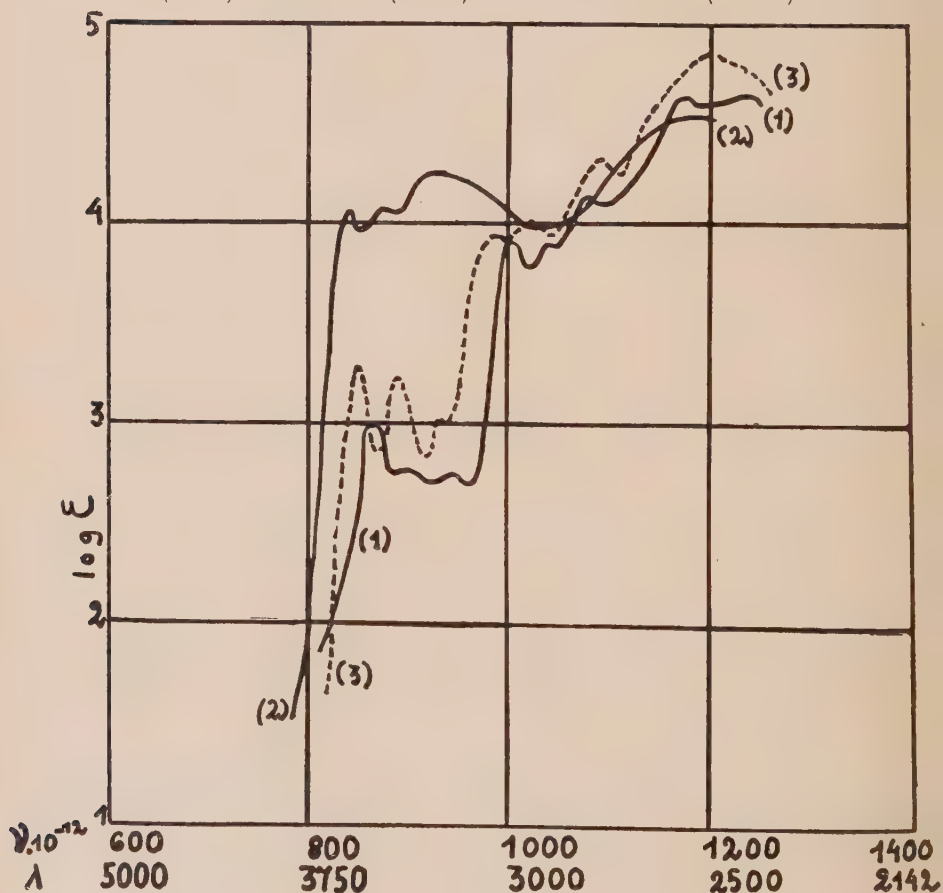


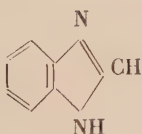
FIG. 16.

Si nous comparons les courbes d'absorption du phénanthroxazole (XLVI) et du méthoxyphénanthrène (XLVII), nous constatons un phénomène analogue. Sur la figure 16 sont représentés les spectres de ces composés, respectivement en 1 et 3. Les deux courbes sont assez voisines d'allure; cependant celle de l'éther oxyde est légèrement déplacée vers le visible.

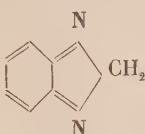
Si l'on passe du phénanthroxazole libre à son dérivé phényle (XLVII) [courbe 2], on constate un effet bathochrome important accompagné d'une forte augmentation de l'intensité d'absorption au voisinage du visible. L'introduction d'un groupe phényle a eu pour résultat de provoquer l'apparition d'un couplage important entre l'hétérocycle et le noyau aromatique.

PHÉNANTHROIMIDAZOLES

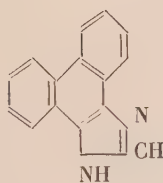
HOBRECKER qui, le premier, isola les benzoimidazoles (30) attribua au terme le plus simple de cette série la formule (IL) sans la discuter.



(IL)



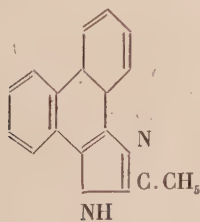
(L)



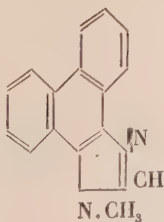
(LI)

Plus tard, FISCHER (31) propose la formule (L) s'appuyant sur le fait qu'il n'était pas possible d'hydrogéner de tels composés.

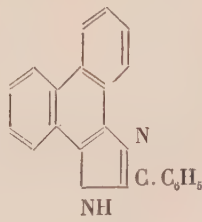
BAMBERGER et LORENZEN (32), observant que ces composés fixent les radicaux acides, en particulier les halogènes et les ions métalliques, admirent qu'un des atomes d'azote se comporte comme une base secondaire. Ils rejetèrent par conséquent la formule (L).



(LII)



(LIII)



(LIV)

Plus récemment KOHLRAUSCH et SEKA (33) étudièrent les spectres RAMAN des benzoimidazoles, mais sans apporter de conclusions sur leur structure. Toutefois ces auteurs constatèrent qu'en dépit de la présence dans la molécule d'un groupement imine $-N=CH-$, ces spectres ne révélèrent pas les raies caractéristiques de cette fonction.

En ce qui concerne les phénanthroimidazoles, isolés récemment, ils ne semblent avoir fait l'objet d'aucune discussion quant à leur structure. Or, dans ce groupe

de composés, on pouvait s'attendre, comme dans le cas des triazoles, à ce que tout se passe comme si le couplage entre le groupe imine et le noyau aromatique était nul. Le composé libre (L) devrait, dans ce cas, posséder un spectre voisin de celui de l'amino-9 phénanthrène. Or, si l'on se rapporte à la figure 17, sur laquelle sont tracées ces courbes, on constate qu'il n'en est rien. Aussi bien en allure qu'en position les deux spectres sont différents. M^{me} RAMART-LUCAS et M. HOCH, dans la série benzénique (expériences inédites) et M. BALTAZZI dans le cas du dérivé naphthalénique, ont fait des observations analogues.

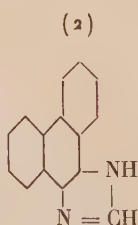
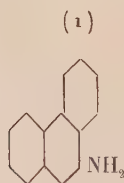
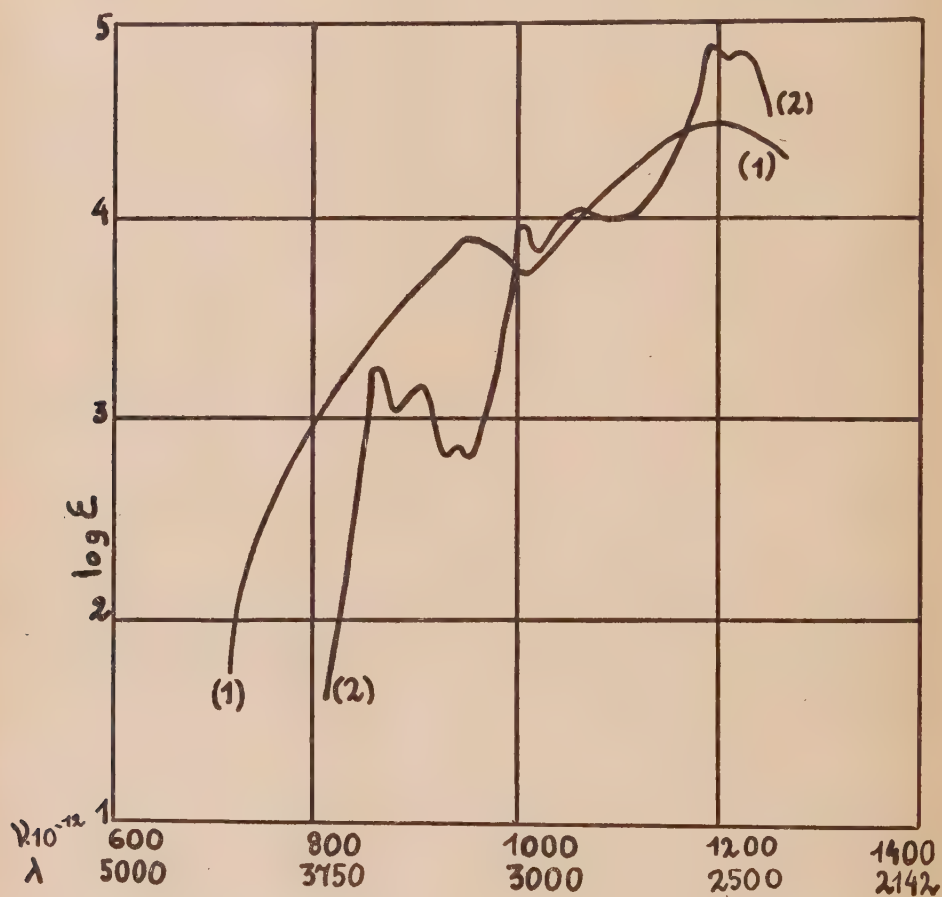


FIG. 17.

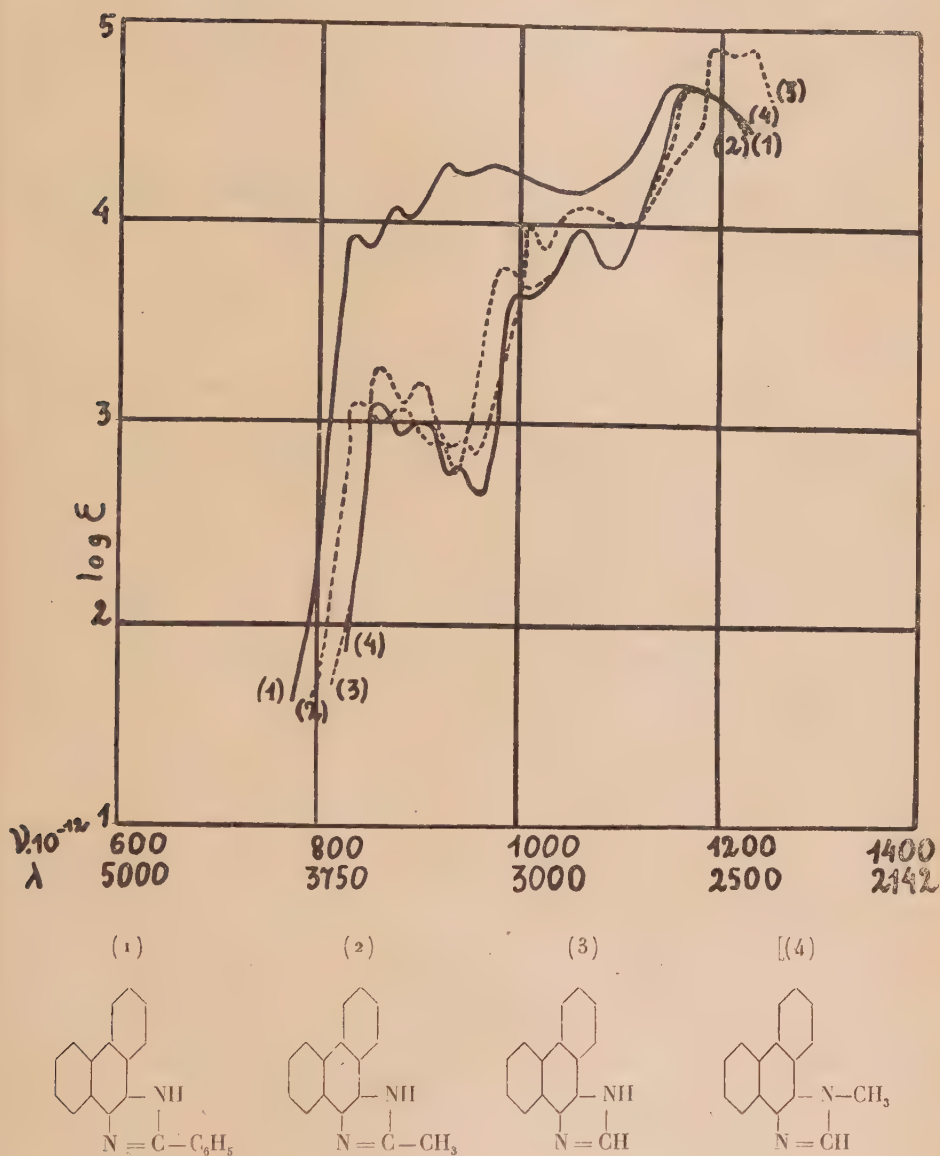


FIG. 18.

Voyons maintenant l'effet, sur l'absorption du phénanthroimidazole, provoqué par le passage du composé libre à ses dérivés substitués. Les courbes tracées sur la figure 18 nous montrent que le passage du composé libre (courbe 3) à ses dérivés 1-méthylé (LIII) [courbe 4] et 2-méthylé (LII) [courbe 2] n'entraîne qu'une faible modification de sa courbe d'absorption. Ces spectres, très voisins, présentent chacun trois groupes de bandes : au voisinage du visible plusieurs bandes fines peu

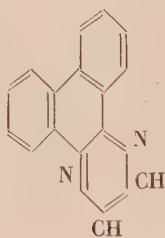
intenses, plus loin dans l'ultra-violet un groupe de deux bandes d'intensité plus élevée et enfin, vers les grandes fréquences, une bande très intense.

Le spectre du dérivé 1-méthylé montre, par rapport à celui du composé libre, une faible diminution d'intensité, celui du dérivé 2-méthylé également et se trouve légèrement déplacé vers le visible.

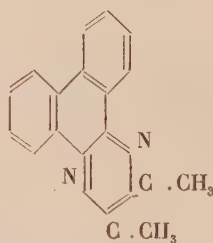
Par contre, si l'on passe au phényl-2 phénanthroimidazole (LIV) [courbe 1] un couplage très net apparaît. La courbe est déplacée vers le visible et l'intensité d'absorption est notablement augmentée, plus particulièrement vers les grandes longueurs d'onde.

PHÉNANTHROPYRAZINES

Ces composés n'ont fait jusqu'ici, dans cette série, l'objet d'aucune étude spectrale. D'après les observations faites dans la série benzénique, on était en droit de penser que le comportement spectral des dérivés du phénanthrène à hétérocycle hexagonal serait nettement différent de celui des dérivés à hétérocycle pentagonal. C'est bien ce que l'on constate. Sur la figure 19 sont représentées les courbes d'absorption du phénanthroimidazole (courbe 1) et de la phénanthropyrazine (LV) [courbe 2] qui diffère du premier composé par la présence d'une fonction éthylénique supplémentaire dans l'hétérocycle. On voit que ce changement de structure se traduit par un net effet bathochrome accompagné d'une augmentation importante de l'intensité d'absorption du groupe de bandes situé vers les grandes longueurs d'onde.



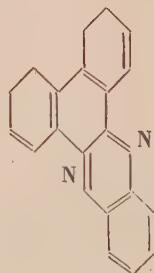
(LV)



(LVI)



(LVII)



(LVIII)

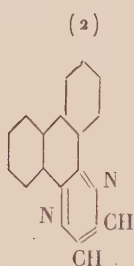
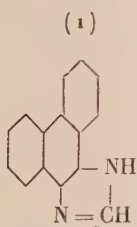
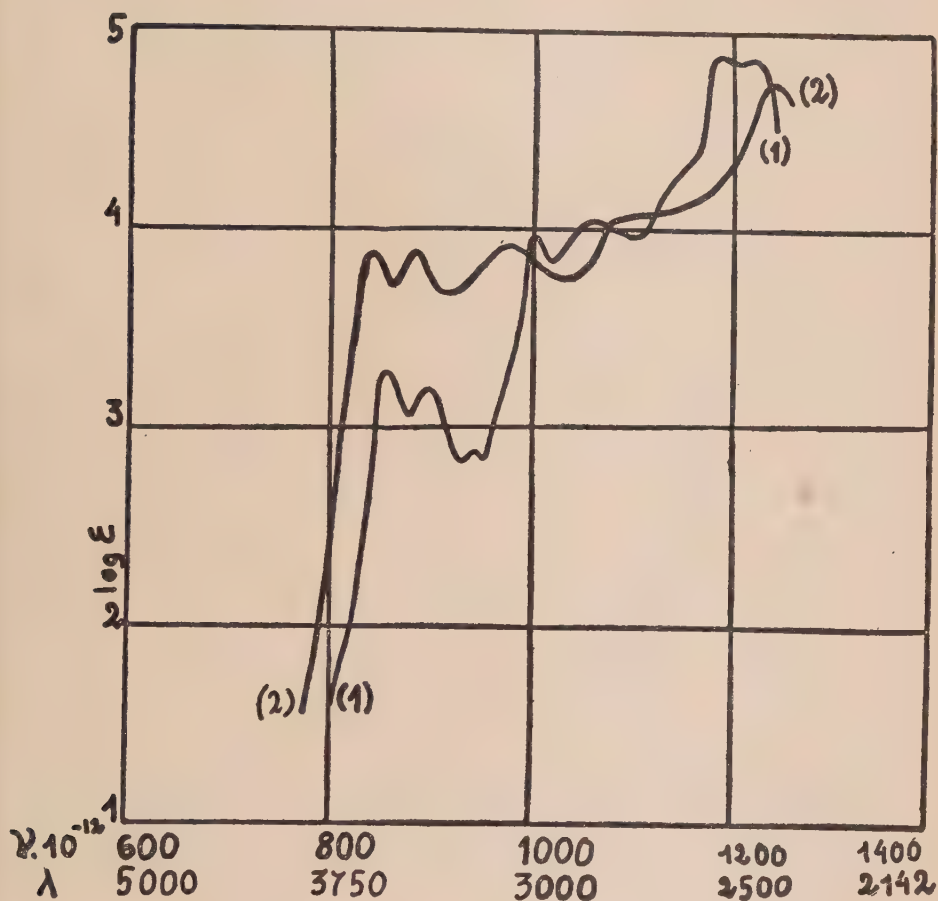


FIG. 19.

Si l'on passe de la phénanthropyrazine à son dérivé diméthylé, on constate (fig. 20) que son absorption n'est que faiblement modifiée. La diméthylphénanthropyrazine (LVI) [courbe 4] se différencie du composé libre (courbe 3) par un très faible effet hypsochrome, ainsi qu'une légère modification dans l'allure des bandes de son spectre.

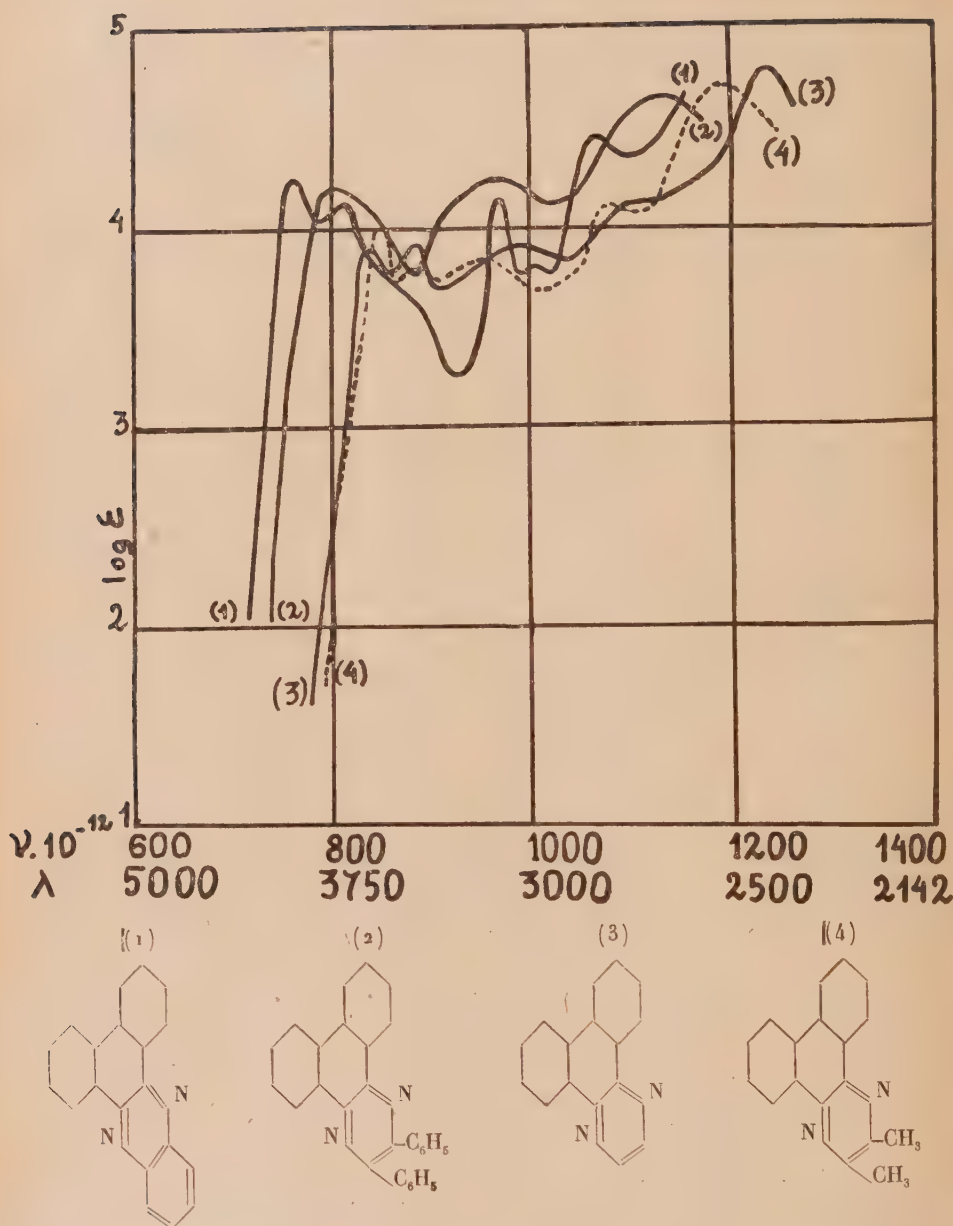


FIG. 20.

Par contre, si l'on passe au dérivé diphenylé (LVII) [courbe 2], on constate un net effet bathochrome et les bandes fines sont remplacées par trois larges bandes plus intenses. Ce phénomène peut être attribué au couplage qui se produit, entre les radicaux phénylé et le reste de la molécule.

Le passage de la phénanthrophenazine (LVIII) [courbe 1], se traduit par un effet bathochrome encore plus important. On note la présence de quelques bandes fines dans le spectre de ce dernier composé.

CHAPITRE IV

PRÉPARATION ET PURIFICATION DES SUBSTANCES ÉTUDIÉES

La préparation des substances en vue de leur étude spectrale exige des précautions particulières. Ces substances doivent être exemptes de toute trace d'impureté qui risquerait de modifier l'allure des spectres d'absorption. La purification doit porter non seulement sur le produit final, mais également sur la matière première ainsi que sur tous les produits intermédiaires. Un composé peut être, en général, considéré comme optiquement pur, lorsqu'après des recristallisations répétées, sa courbe reste inchangée.

Je décrirai brièvement les méthodes de préparation et de purification des composés qui intéressent ce travail et dont quelques-uns n'avaient pas encore été signalés.

PHÉNANTHRÈNEQUINONE

Ce corps, qui a servi de matière première pour la préparation de la plupart des substances étudiées a été obtenu d'après C. GRAEBE (34).

Le phénanthrène, dissous à chaud dans l'acide acétique cristallisable est oxydé au moyen d'une solution hydroacétique de CrO_3 . Le produit brut ainsi obtenu est traité par une solution de bisulfite de sodium dans laquelle, seule la phénanthrènequinone est soluble. Cette opération constitue une excellente méthode de purification de la phénanthrènequinone qui, après une recristallisation dans l'acide acétique est obtenue pure. F. $208^{\circ},5$.

PHÉNANTHRÈNEQUINONE-MONOXIME

La phénanthrènequinone est chauffée en solution alcoolique avec du chlorhydrate d'hydroxylamine (20). Le composé obtenu est soumis à des recristallisations répétées dans l'alcool puis dans le benzène. F. 158° .

PHÉNANTHRÈNEQUINONE-DIOXIME

Alors que la monoxime s'obtient facilement, la préparation de la dioxime nécessite un long chauffage en présence de CO_3Ba (35). La dioxime est alors soumise à des recristallisations répétées jusqu'à constance optique. F. 202° .

[PHÉNANTHRÈNEQUINONE-MONOSEMICARBAZONE]

On chauffe le chlorhydrate de semicarbazide et la phénanthrènequinone en solution alcoolique (36). On recristallise plusieurs fois dans l'alcool dilué. F. 220° .

J'ai essayé vainement de préparer la disemicarbazone. Dans tous les cas, chauffage prolongé en présence de CO_3Ba , d'acétate de sodium ou de pyridine, le produit final était la monosemicarbazone.

DÉRIVÉS SUBSTITUÉS DE LA PHÉNANTHRÈNEQUINONE-MONOXIME

A ma connaissance aucun de ces dérivés n'avait encore été isolé.

MÉTHYLOXIME

Pour obtenir ce composé j'ai chauffé peu de temps 1 g de quinone en solution alcoolique avec la quantité théorique (0,4 g) de chlorhydrate d'O-méthylhydroxylamine obtenu d'après F. RASCHIG (37). Par concentration et refroidissement l'éther précipite sous la forme d'un produit résineux qui cristallise peu à peu. On le recristallise plusieurs fois dans l'alcool méthylique. F. 81°.

Dosage d'azote (DUMAS) N p. 100 :

Calculé pour $C_{15}H_{11}O_2N$: 5,90;

Trouvé (I) : 6,09;

— (II) : 6,11.

BENZYLOXIME

Pour obtenir ce composé, il a été nécessaire d'opérer avec la benzylhydroxylamine libre, le chlorhydrate étant sans action. La benzylhydroxylamine a été préparée d'après BEHREND et LEUCHS (38).

1 g de phénanthrènequinone est chauffé dans l'alcool avec 0,8 g de benzylhydroxylamine, au reflux pendant trois heures.

La solution est ensuite concentrée jusqu'à saturation.

On laisse refroidir. Le précipité formé est alors essoré et soumis à plusieurs cristallisations dans l'alcool. On obtient ainsi des aiguilles jaunes fondant à 110°.

Dosage d'azote (DUMAS) N p. 100 :

Calculé pour $C_{21}H_{15}O_2N$: 4,49;

Trouvé (I) : 4,58;

— (II) : 4,52.

ACÉTYLOXIME

Ce corps est très peu stable en présence d'eau. Chauffé avec de l'alcool à 95°, il s'hydrolyse rapidement et se transforme en oxime libre. Il a donc fallu, pour le préparer, opérer en milieu anhydre.

1 g de phénanthrènequinone-monoxime est dissous dans une solution aqueuse de 0,17 g de NaOH. On ajoute une solution de NO_3Ag jusqu'à précipitation complète du sel d'argent de l'oxime. Le produit obtenu est essoré, lavé à l'alcool puis à l'éther et enfin séché sous vide. On le recueille dans un ballon dans lequel on verse 10 cm³ de benzène anhydre, puis 0,4 g de chlorure d'acétyle. Le mélange est chauffé au reflux jusqu'à décoloration complète du dépôt solide. On filtre et on précipite le dérivé acétylé par l'éther de pétrole. On le purifie par dissolution dans le benzène et précipitation par l'éther de pétrole. F. 118-119°.

Dosage d'azote (DUMAS) N p. 100 :

Calculé pour $C_{16}H_{11}O_3N$: 5,28;

Trouvé (I) : 5,33;

— (II) : 5,36.

En raison de l'instabilité de ce corps, il était nécessaire de savoir si, en solution alcoolique, dans les conditions où sont effectuées les mesures spectrales, il ne s'hydrolyse pas. J'ai constaté que, à la température ordinaire, aucune décomposition n'a lieu.

DÉRIVÉS SUBSTITUÉS DE LA PHÉNANTHRÈNEQUINONE-DIOXIME

ÉTHER DIMÉTHYLIQUE

Ce composé a été obtenu par J. SCHMIDT et SÖLL (35) par méthylation de la dioxime. F. 145-146°.

Le corps que j'ai isolé a été préparé de la façon suivante :

1 g de phénanthrènequinone est chauffé avec 25 cm³ d'alcool et 0,8 g de chlorhydrate d'O-méthylhydroxylamine, pendant une heure au reflux. Le produit de la réaction est recristallisé dans l'alcool jusqu'à décoloration complète. F. 150°.

Dosage d'azote (DUMAS) N p. 100 :

Calculé pour C₁₆H₁₄O₂N₂ : 10,52 ;

Trouvé (I) : 10,61 ;

— (II) : 10,63.

Je me suis efforcé d'obtenir le dérivé dibenzylé de la phénanthrènequinone-dioxime. Mais tous les essais : chauffage prolongé avec la benzylhydroxylamine dans l'alcool, dans l'alcool butylique, se sont révélés vains. Le produit obtenu était dans tous les cas la monobenzylloxime.

ESTER ACÉTIQUE

On chauffe 15 mn au bain-marie, 1 g de phénanthrènequinone-dioxime avec 5 g d'anhydride acétique. L'ester est précipité par l'eau et essoré. Il est recristallisé plusieurs fois dans l'alcool jusqu'à décoloration. F. 185°.

Dosage d'azote (DUMAS) N p. 100 :

Calculé pour C₁₈H₁₄O₄N₂ : 8,68 ;

Trouvé (I) : 8,77 ;

— (II) : 8,72.

Ce produit s'est révélé identique à celui obtenu par AUWERS et MEYER par acétylation de la dioxime libre par l'anhydride acétique en présence de HCl et qui fond à 184° (39).

DÉRIVÉS AMINÉS DU PHÉNANTHRÈNE

AMINO-2 PHÉNANTHRÈNE

Ce produit a été obtenu d'après MOSETTIG et KRUEGER par transposition de BECKMANN de l'oxime de l'acéto-2 phénanthrène au moyen d'un mélange de HCl, acide acétique et anhydride acétique (40). On obtient ainsi l'acétaminophénanthrène qui est recristallisé dans l'alcool. F. 224°.

Ce composé, hydrolysé par chauffage en solution dans un mélange d'acide acétique et de HCl dilué donne le chlorhydrate de l'aminophénanthrène. La base libre, après plusieurs recristallisations dans l'alcool méthylique fond à 86°.

BENZOYLAMINO-2 PHÉNANTHRÈNE

BACHMANN et BOATNER (41) ont préparé ce produit par transposition de BECKMANN de l'oxime du benzoyl-2-phénanthrène. Ces auteurs n'en donnent pas le point de fusion.

Le composé que j'ai obtenu a été préparé de la façon suivante : le chlorhydrate de l'amine est traité par une solution diluée de soude, de l'éther et du chlorure de benzoyle. Le dérivé formé est recristallisé plusieurs fois dans l'alcool. F. 211°.

Dosage d'azote (DUMAS) N p. 100 :

Calculé pour $C_{21}H_{15}O_2N$: 4,72 ;

Trouvé (I) : 4,83 ;

— (II) : 4,82.

N-BENZYLIDÈNE AMINO-2 PHÉNANTHRÈNE

A 1 g de base, en solution alcoolique, on ajoute 0,6 g de benzaldéhyde : la réaction est instantanée. On laisse reposer quelque temps, puis on essore le précipité formé ; on recristallise un certain nombre de fois dans l'alcool. F. 132°.

Dosage d'azote (DUMAS) N p. 100 :

Calculé pour $C_{21}H_{15}N$: 5,02 ;

Trouvé (I) : 5,12 ;

— (II) : 5,16.

AMINO-3 PHÉNANTHRÈNE

Ce composé a été préparé de la même façon que l'amino-2-phénanthrène, à partir de l'acéto-3 phénanthrène (38). F. 86°. Ses dérivés ont également été obtenus comme ceux de son isomère.

ACÉTAMINO-3 PHÉNANTHRÈNE

F. 200°.

BENZOYLAMINO-3 PHÉNANTHRÈNE

F. 211°.

Dosage d'azote (DUMAS) N p. 100 :

Calculé pour $C_{21}H_{15}O_2N$: 4,72 ;

Trouvé (I) 4,75 ;

— (II) : 4,83.

Les acéto-phénanthrènes ont été préparés d'après MOSETTIG et VAN DE KAMP (42) par action du chlorure d'acétyle sur le phénanthrène dans le nitrobenzène, en présence de $AlCl_3$. La séparation des deux isomères s'effectue par traitement à l'éther dans lequel seul le dérivé 3-acétylé est soluble.

AMINO-9 PHÉNANTHRÈNE

J'ai obtenu ce corps, comme les amines précédentes, d'après KRUEGER et MOSETTIG, par transposition de BECKMANN de l'oxime de l'acé 0-9 phénanthrène, à l'aide d'un mélange de HCl, acide acétique et anhydride acétique (43). L'acétaminophénanthrène est purifié par recristallisation dans l'alcool. F. 208°.

Ce composé, hydrolysé par chauffage avec de l'acide chlorhydrique, donne le chlorhydrate de l'amino-phénanthrène. La base libre, après plusieurs recristallisations dans l'alcool, fond à 137°.

L'acéto-9-phénanthrène a été obtenu d'après BACHMANN et BOATNER (44), par action de CH_3MgI sur le phénanthronitrile obtenu lui-même par chauffage du bromophénanthrène avec CNCu .

BENZOYLAMINO-9 PHÉNANTHRÈNE

On traite l'aminophénanthrène en solution dans l'éther par le chlorure de benzoyle et une solution de NaOH (45). Le produit de la réaction est recristallisé plusieurs fois dans l'alcool. F. 199°.

N-BENZYLIDÈNE-AMINO-9 PHÉNANTHRÈNE

L'amino-phénanthrène est chauffé en solution alcoolique avec le benzaldéhyde (45). Le composé obtenu est recristallisé dans l'alcool jusqu'à constance optique. F. 109°.

ACÉTOXY-9 ACÉTAMINO-10 PHÉNANTHRÈNE

Ce composé a été obtenu par PSCHORR et SCHRÖTER (46) par chauffage du chlorhydrate d'aminophénanthrol (préparé par réduction de la phénanthrènequinone-monoxime en suspension dans l'alcool, au moyen d'une solution chlorhydrique de SnCl_2 à froid), avec de l'anhydride acétique et de l'acétate de Na. J'ai opéré exactement comme ces deux auteurs. Le produit obtenu a été recristallisé plusieurs fois dans l'acide acétique. F. 242°.

DIACÉTAMINO-9-10 PHÉNANTHRÈNE

Les mêmes auteurs ont obtenu ce corps en opérant de façon identique avec le chlorhydrate de diamino-phénanthrène. J'ai préparé ce dernier composé d'après SCHMIDT et SÖLL (47) en réduisant la phénanthrènequinone-dioxime en solution alcoolique chaude saturée, au moyen d'une solution de SnCl_2 dans l'acide chlorhydrique concentré. Le dérivé diacétylé est recristallisé dans l'acide acétique. F. 330°.

COMPOSÉS HÉTÉROCYCLIQUES

PHÉNANTHROTRIAZOLE

Alors que dans les séries benzénique et naphthalénique, le triazole est connu de longue date, la littérature chimique ne mentionne aucune préparation du composé correspondant, dans la série phénanthrénique.

Le diaminophénanthrène étant très instable, il a été nécessaire d'effectuer la diazotation sur le chlorhydrate en suspension dans l'eau. Cette réaction, effectuée

vers — 5° s'est révélée extrêmement capricieuse. Dans la plupart des cas il y avait oxydation et formation de phénanthrène-quinone. Parfois cependant, la réaction avait lieu normalement et j'ai pu ainsi obtenir, en quantités très faibles (le meilleur rendement observé ne dépasse pas 10 p. 100), un composé qui, après des recristallisations successives dans l'acide acétique, se présentait sous la forme d'aiguilles jaunâtres. F. 306° .

L'analyse a montré que ce corps était bien le triazole cherché.

Dosage d'azote (DUMAS) N p. 100 :

Calculé pour $C_{14}H_9N_3$: 19,18 ;

Trouvé (I) : 19,34 ;

— (II) : 19,36.

En modifiant la façon d'opérer, je suis parvenu à obtenir des résultats plus constants.

5 g de chlorhydrate de diaminophénanthrène sont dissous dans une solution de 1,2 g d'acétate de Na dans 50 cm³ d'alcool. Le résidu, assez important, est éliminé par filtration. Le filtrat est refroidi à -5° au moyen d'un mélange de glace et de sel et, en agitant mécaniquement, on verse goutte à goutte une solution de 1,7 g de NO_2Na dans 4 cm³ d'eau. Au bout de 15 minutes on essore le précipité formé. On le chauffe dans de l'acide acétique, on filtre, on dilue à chaud la solution jusqu'à précipitation commençante. On laisse refroidir et on essore. On recommence l'opération plusieurs fois jusqu'à pureté optique. Le rendement n'excède pas 10 p. 100. La plus grande partie du produit de la réaction est un résidu blanchâtre insoluble dans les solvants ordinaires et qui semble être la phénanthrazine.

MÉTHYL-PHÉNANTHROTRIAZOLE

1 g de phénanthrotriazole est dissous dans une solution de 0,2 g de NaOH dans 25 cm³ d'alcool à 50 p. 100. On ajoute à cette solution 0,35 g de sulfate de méthyle neutre et on agite pendant 1 heure. Au cours de la réaction de petits cristaux brillants apparaissent. On essore, lave à l'alcool à 50 p. 100. Le produit obtenu est recristallisé dans l'alcool. F. 160° .

Dosage d'azote (DUMAS) N p. 100 :

Calculé pour $C_{13}H_{11}N_3$: 18,02 ;

Trouvé (I) : 17,92 ;

— (II) : 17,90.

PHÉNANTHROFURAZANE

Ce composé a été obtenu par SCHMIDT et SÖLL. J'ai suivi exactement les indications données par les auteurs pour le préparer (48).

La phénanthrène quinone-dioxime (5 g) est dissoute dans 250 cm³ d'une solution de NaOH à 4 p. 100. On ajoute 100 cm³ de benzène et on agite pendant 6 heures au cours desquelles on additionne le mélange, de temps en temps de quelques gouttes de chlorure de benzoyle. Ensuite on ajoute 400 cm³ de benzène et on agite encore pendant 2 heures. La substance ainsi obtenue est recristallisée jusqu'à décoloration complète, alternativement dans le benzène et l'alcool. F. 187° .

PHÉNANTHROXAZOLE

Il existe deux isomères correspondant à la formule (XLVI). L'un a été obtenu par PSCHORR et BRÜGGMANN (49).

10 g de phénanthrènequinone-monoxime, dissous dans 300 cm³ d'alcool additionnés de 100 cm³ de NaOH à 10 p. 100 sont traités par 10 g de sulfate de méthyle. Il se forme un abondant précipité qui est soumis à plusieurs recristallisations dans l'alcool. On obtient ainsi de longues aiguilles jaune pâle fondant à 146°.

Le second isomère a été obtenu par SATISH CHANDRA DE (50). On fait bouillir 1 g d'aminophénanthrol dans l'acide formique anhydre pendant 3 heures. Après refroidissement on essore le précipité formé qui à l'aspect de minuscules cris'aux brun foncé. Ce produit, insoluble dans les solvants organiques, fond vers 300°. J'ai suivi à la lettre les indications données par ces auteurs. J'ai constaté que les caux-mères de la préparation de ce second isomère contiennent une substance fondant à 146°, en tous points identique au composé décrit par PSCHORR et BRÜGGMANN.

Seul le composé soluble a pu, bien entendu, être utilisé aux fins que je poursuivais.

PHÉNYL-PHÉNANTHROXAZOLE

J'ai obtenu ce corps en me conformant exactement aux indications fournies par PSCHORR et SCHRÖTER (46). Le chlorhydrate de l'aminophénanthrol est chauffé dans le chlorure de benzoyle à l'ébullition. Après destruction de l'excès de chlorure d'acide par ébullition dans l'alcool, le produit obtenu est purifié par plusieurs recristallisations dans ce solvant. F. 221°.

PHÉNANTHROIMIDAZOLE

Ce corps a été préparé pour la première fois par STECK (51) par chauffage de la phénanthrènequinone dans l'acide acétique en présence d'acétate d'ammonium et d'hexaméthylène-tétramine. J'ai réussi à le préparer en chauffant le chlorhydrate de diaminophénanthrène avec le formiate de Na anhydre dans l'acide formique pur, pendant 8 heures.

Par des recristallisations répétées dans l'alcool dilué le phénanthroimidazole est obtenu pur, sous l'aspect d'aiguilles presque incolores. F. 307°.

Dosage d'azote (DUMAS) N p. 100 :

Calculé pour C₁₅H₁₀N₂ : 12,84 ;

Trouvé (I) : 12,77 ;

— (II) : 12,80.

PHÉNYL-2 PHÉNANTHROIMIDAZOLE

J'ai suivi, pour préparer ce composé, les indications données par STECK (51).

1 g de phénanthrènequinone est chauffé dans 15 cm³ d'acide acétique cristallisable, avec 7,5 g d'acétate d'ammonium et 0,4 g de benzaldéhyde, pendant 1 heure au reflux.

Le composé obtenu est recristallisé plusieurs fois dans l'acide acétique. F. 314°.

MÉTHYL-1 PHÉNANTHROIMIDAZOLE

Cette substance a été isolée par JAPP et DAVIDSON (52). Plus récemment, JAFFE (53) a effectué sa synthèse en modifiant les conditions dans lesquelles JAPP et DAVIDSON ont opéré. J'ai préparé ce composé en suivant exactement ses indications.

On chauffe dans un tube scellé pendant 6 heures à 100° 8 g de phénanthrène-quinone, 25 cm³ de benzène et 3,2 g de méthylamine. Le produit de la réaction est chauffé avec du benzène. Le mélange est filtré. On évapore le filtrat à sec. Le résidu est traité par HCl. Le méthylimidazole donne un chlorhydrate soluble qui est séparé par filtration. Par neutralisation au moyen de CO₃Na₂ la base précipite. Après plusieurs recristallisations dans le benzène et l'éther de pétrole, le produit est obtenu pur. F. 195° .

MÉTHYL-2 PHÉNANTHROIMIDAZOLE

Pour obtenir ce composé, j'ai chauffé 1 g de chlorhydrate de diaminophénanthrène avec 5 g d'acide acétique et 1 g d'acétate de Na anhydre pendant 1 heure. Le produit de la réaction a été recristallisé successivement dans le toluène et dans l'alcool dilué. F. 253° .

Dosage d'azote (DUMAS) N p. 100 :

Calculé pour C₁₆H₁₂N₂ : 12,07;

Trouvé (I) : 12,30;

— (II) : 12,32.

PHÉNANTHROPYRAZINE

Ce composé a été préparé d'après MASON (54).

1 g de phénanthrènequinone est dissous à chaud dans 20 cm³ d'acide acétique cristallisable. On ajoute 0,4 g d'éthylènediamine et on porte à l'ébullition pendant quelques minutes. Le produit de la réaction est recristallisé dans l'alcool jusqu'à décoloration complète. F. 181° .

DIPHÉNYL-2-3 PHÉNANTHROPYRAZINE

Ce corps, que j'ai isolé pour la première fois, a été préparé plus tard par BUU-HOI et JACQUIGNON (55).

1 g de chlorhydrate de diaminophénanthrène est chauffé au reflux dans 25 cm³ d'alcool avec 1 g de benzile pendant 1/2 heure. On essore le précipité formé par refroidissement. On le recristallise dans l'alcool, dans lequel ce composé est très peu soluble. F. 268° .

Dosage d'azote (DUMAS) N p. 100 :

Calculé pour C₂₈H₁₈N₂ : 7,33;

Trouvé (I) : 7,44;

— (II) : 7,40.

DIMÉTHYL-2-3 PHÉNANTHROPYRAZINE

Ce corps a été également obtenu par BUU-HOI et JACQUIGNON (55). Je l'ai préparé de la même façon que le dérivé diphénylé, en faisant agir sur 1 g de quinone, 0,6 g de diacétyle. F. 204°.

Dosage d'azote (DUMAS) N p. 100 :

Calculé pour $C_{18}H_{14}N_2$: 10,85;

Trouvé (I) : 10,51;

— (II) : 10,60.

PHÉNANTHROPHÉNAZINE

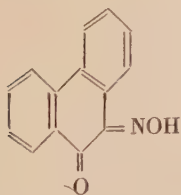
J'ai préparé ce composé d'après HINSBERG (56) en traitant la phénanthrènequinone par l'o-phénylène-diamine en solution acétique.

J'ai effectué sa purification par dissolution dans l'éther et précipitation par l'alcool. F. 217°.

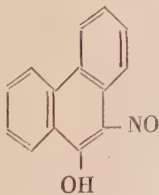
RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Les recherches qui viennent d'être exposées ont porté sur l'étude des relations entre la structure et l'absorption dans l'ultra-violet et le visible de combinaisons azotées dérivées du phénanthrène.

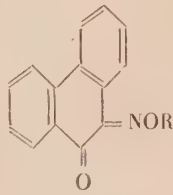
La première partie de ce travail a été consacrée à l'analyse spectrale de dérivés fonctionnels de la phénanthrènequinone, à savoir : la monoxime et ses éthers méthylique, benzylique et acétique, la monosemicarbazone et enfin la dioxime et ses diéthers méthylique et acétique.



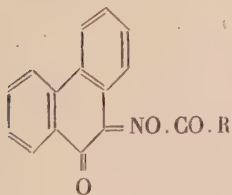
(I)



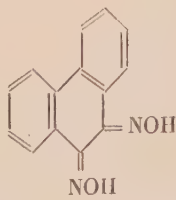
(II)



(III)



(IV)



(V)

La comparaison des spectres de la phénanthrènequinone-oxime et de ses dérivés alcoylés m'a permis d'établir que : 1° en solution neutre, l'équilibre entre les deux formes tautomériques phénanthrène quinone-oxime (I) et nitrosophénanthrol (II) est fortement déplacé en faveur de la première. En effet, la courbe d'absorption de la combinaison libre est tout à fait semblable à celle des dérivés alcoylés (III), obtenus par action d'O-alcoyl hydroxylamines sur la phénanthrène quinone;

2° L'acylation directe de la phénanthrènequinone-oxime donne un composé dont le spectre est très voisin de celui de l'oxime libre, ce qui permet de lui assigner la structure quinoïde (IV).

En ce qui concerne le comportement spectral de la dioxime (V) et de ses dérivés il y a lieu de signaler que, contrairement à ce que l'on observe dans le cas des dérivés de la monoxime, le passage du composé libre à son diéther méthylique est accompagné d'un léger effet hypsochrome, l'allure de la courbe restant la même; par contre, le spectre du dérivé diacétylé se différencie nettement de celui de la combinaison libre.

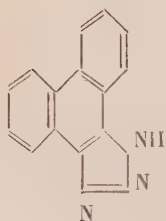
Dans la seconde partie ont été étudiés les spectres d'absorption des amino-2, -3 et -9 phénanthrènes, de leurs chlorhydrates, de leurs dérivés acétylés et benzoylés, de leurs bases de SCHIFF et enfin celles des dérivés diacétylés de l'amino-9 phénanthrol-10 et du diamino-9-10 phénanthrène. De cette étude, il découle que :

1° La salification de la base a pour effet d'annuler sensiblement le couplage qui s'exerce normalement entre la fonction amine et le noyau aromatique;

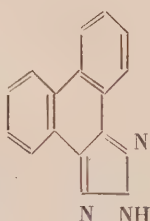
2° Le passage de la base à ses dérivés acylés provoque une importante modification dans l'allure des bandes. Dans le cas du dérivé acétylé, cette modification s'accompagne d'un effet hypsochrome notable;

3° Le passage de l'amine à la base de SCHIFF introduit un nouveau couplage qui se traduit par un important effet bathochrome.

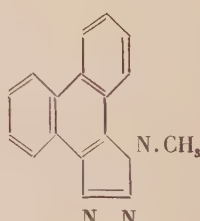
Dans le troisième chapitre se trouvent décrits les résultats des mesures d'absorption de quelques combinaisons hétérocycliques dérivées du phénanthrène : phénanthrotriazole et son produit de méthylation, phénanthrofurazane, phénanthroxazole et son dérivé phénylé, phénanthroimidazole et ses dérivés 1- et 2-méthylé et 2-phénylé, phénanthropyrazine et ses dérivés diméthylé et diphénylé et enfin phénanthrophénazine. Cette étude avait été entreprise afin de connaître comment varie cette absorption suivant le nombre et la nature des éléments présents dans l'hétérocycle. D'après des recherches effectuées dans la série benzénique, on pouvait s'attendre à ce que certains des composés à hétérocycle pentagonal, par suite de la déformation des angles valentiels provoqués par la fermeture d'une chaîne comportant un petit nombre d'atomes, se trouvent sous la forme « transparente ».



(VI)

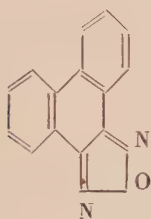


(VII)

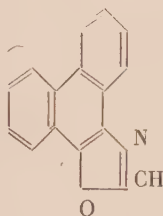


(VIII)

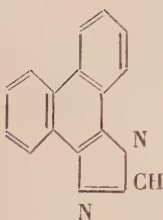
C'est bien ce que l'expérience vérifie dans le cas du phénanthrotriazole (VI) qui absorbe dans la même région que l'amino-9 phénanthrène. Par suite de la cyclisation le « couplage » qui s'exerce entre le groupe azo $-N=N-$ et le noyau aromatique s'est trouvé sensiblement annulé. De même le passage de la phénanthrènequinone-dioxime à son anhydride (IX) est accompagné d'un effet hypsochrome considérable qui peut difficilement être attribué à la déshydratation. Dans le cas du phénanthroxazole (X) on pouvait penser que ce composé aurait un spectre voisin de celui du méthoxyphénanthrène. En fait, malgré la similitude des deux courbes, celle du composé hétérocyclique se trouve déplacée vers les grandes fréquences par rapport à celle de l'éther. En ce qui concerne le phénanthroimidazole (XI), c'est le phénomène inverse qui se produit. Ce composé absorbe dans une région légèrement plus proche du visible que l'amino-phénanthrène.



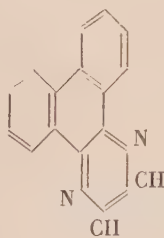
(IX)



(X)



(XI)



(XII)

Si enfin l'on compare les courbes d'absorption du phénanthroimidazole et de la phénanthropyrazine (XII) qui diffère du premier composé par la présence dans l'hétérocycle d'une fonction éthylénique supplémentaire, le changement de structure ainsi produit se traduit par un net effet bathochrome et une augmentation importante de l'intensité d'absorption.

Dans ce même chapitre l'analyse spectrale m'a permis de mettre en évidence la structure du phénanthrotriazole ainsi que celle de son produit de méthylation. Le composé libre est, en solution neutre et acide, sous la forme benzoïde (VI) et, en solution alcaline, sous la forme quinoïde (VII). Le méthyl-phénanthrotriazole, dont le spectre est très voisin de celui de la combinaison libre en solution acide, possède la structure benzoïde (VIII).

Enfin, le quatrième chapitre a été consacré à la préparation et à la purification des

substances étudiées. Certaines d'entre elles n'avaient, à ma connaissance, pas encore été signalées dans la littérature chimique, à savoir :

La phénanthrènequinone-acétylmonoxime.....	F. 119°
La phénanthrènequinone-méthylmonoxime.....	F. 81°
La phénanthrènequinone-benzylmonoxime.....	F. 110°
Le N-benzylidène-amino-2 phénanthrène	F. 132°
Le phénanthrotriazole.....	F. 306°
L' α -méthyl-phénanthrotriazole.....	F. 160°
Le méthyl-2 Phénanthroimidazole.....	F. 253°

BIBLIOGRAPHIE

- (1) F. KEHRMANN. — *Ber.*, 1898, **21**, 3315.
- (2) J. L. BRIDGE. — *Lieb. ann.*, 1893, **277**, 79.
- (3) F. KEHRMANN. — *Lieb. Ann.*, 1894, **279**, 27.
- (3) F. KEHRMANN. — *Lieb. Ann.*, 1898, **303**, 1.
- (5) R. VIDAL. — *Mon. Scien.*, 1905 (4), **19**, II, 277.
- (6) C. H. SLUITER. — *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1906, **25**, 8.
- (7) H. H. HODGSON et F. H. MOORE. — *J. Chem. Soc.*, 1923, **123**, 2499.
- (8) H. H. HODGSON et F. H. MOORE. — *J. Chem. Soc.*, 1925, **127**, 2260.
- (9) H. H. HODGSON et F. H. MOORE. — *J. Chem. Soc.*, 1926, p. 2036.
- (10) H. H. HODGSON et A. KERSHAW. — *J. Chem. Soc.*, 1929, 1553 et 1930, 967.
- (11) H. H. HODGSON. — *J. Chem. Soc.*, 1932, 866.
- (12) W. N. HARTLEY. — *Proced. Chem. Soc.*, 1904, **20**, 160.
- (13) C. C. BATY, W. H. EDWARDS et A. W. STEWART. — *J. Chem. Soc.*, 1906, **89**, 514.
- (14) L. C. ANDERSON et M. B. GEIGER. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1932, **54**, 3064.
- (15) L. C. ANDERSON et R. L. YANKE. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 732.
- (16) H. H. HODGSON. — *J. Chem. Soc.*, 1937, 520.
- (17) M^{me} P. RAMART-LUCAS et M. MARTYNOFF. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1948 (5), **15**, 571.
- (18) M^{me} P. RAMART-LUCAS et M. MARTYNOFF. — *C. R.*, 1948, **227**, 906.
- (19) E. BALTAZZI. — *Thèse*, Paris, 1949.
- (20) H. GOLDSCHMIDT. — *Ber.*, 1883, **16**, 2178.
- (21) M^{me} P. RAMART-LUCAS et M^{lle} A. WOHL. — *C. R.*, 1933, **196**, 1804.
- (21 bis) M^{lle} A. WOHL. — *Thèse*, Paris, 1933.
- (22) A. LADENBURG. — *Ber.*, 1886, **19**, 219.
- (23) K. v. AUWERS. — *Ber.*, 1938, **71**, 604.
- (24) F. KROLLPFEIFFER. — *Ber.*, 1938, **71**, 596.
- (25) F. KOHLRAUSCH et R. SEKA. — *Ber.*, 1938, **71**, 1563.
- (26) H. LEY et H. SPECKER. — *Ber.*, 1939, **71**, 1563.
- (27) H. SPEKER et C. GAWROSCH. — *Ber.*, 1942, **75**, 1338.
- (28) M^{me} P. RAMART-LUCAS et J. HOCH. — *C. R.*, 1948, **227** (20), 1041.
- (29) M^{me} P. RAMART-LUCAS et V. VANTU. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1936 (5), 1165.
- (30) F. HOBRECKER. — *Ber.*, 1872, **5**, 920.
- (31) O. FISCHER. — *Ber.*, 1889, **22**, 644.
- (32) E. BAMBERGER et J. LORENZEN. — *Lieb. Ann.*, 1893, **273**, 269.
- (33) F. KOHLRAUSCH et R. SEKA. — *Ber.*, 1940, **73**, 162.
- (34) C. GRAEBE. — *Lieb. Ann.*, 1873, **167**, 140.
- (35) J. SCHMIDT et J. SOLL. — *Ber.*, 1907, **40**, 2455.
- (36) J. SCHMIDT, O. SCHAIRER et E. GLATZ. — *Ber.*, 1911, **44**, 278.
- (37) F. RASCHIG. — *Ber.*, 1907, **40**, 4581.
- (38) R. BEHREND et K. LEUCHS. — *Lieb. Ann.*, 1890, **257**, 206.
- (39) K. v. AUWERS et V. MAYER. — *Ber.*, 1889, **22**, 1993.
- (40) E. MOSETTIG et J. W. KRUEGER. — *J. Org. Chem.* 1938, **3**, 317.
- (41) W. E. BACHMANN et C. H. BOATNER. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 857.
- (42) E. MOSETTIG et J. van DE KAMP. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1930, **52**, 3704.
- (43) J. KRUEGER et E. MOSETTIG. — *J. Org. Chem.*, 1940, **5**, 313.

- (44) W. E. BACHMANN et C. H. BOATNER. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 2097.
 - (45) J. SCHMIDT et M. STROBEL. — *Ber.*, 1901, **34**, 1461.
 - (46) R. PSCHORR et J. SCHRÖTER. — *Ber.*, 1902, **35**, 2733.
 - (47) J. SCHMIDT et J. SÖLL. — *Ber.*, 1908, **41**, 3684.
 - (48) J. SCHMIDT et J. SÖLL. — *Ber.*, 1907, **40**, 2459.
 - (49) R. PSCHORR et F. BRÜGGEMANN. — *Ber.*, 1902, **35**, 2744.
 - (50) SATISH CHANDRA DE. — *J. Ind. Chem. Soc.*, 1930, **7**, 357.
 - (51) E. A. STECK et A. R. DAY. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1943, **65**, 452.
 - (52) JAPP et W. B. DAVIDSON. — *J. Chem. Soc.*, 1895, **67**, 34.
 - (53) G. JAFFE et A. R. FAY. — *J. Org. Chem.*, 1943, **8**, 51.
 - (54) A. T. MASON. — *Ber.*, 1886, **19**, 112.
 - (55) BUU-HOI et JACQUIGNON. — *C. R.*, 1948, **226**, 2155.
 - (56) O. HINSBERG. — *Lieb. Ann.*, 1887, **237**, 340.
-

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

PROGRÈS RÉCENTS DE LA THÉORIE PHOTOGRAPHIQUE

Vu et approuvé :

Paris, le 26 novembre 1952.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

A. CHATELET.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN SARRAILH.

